

Copy for the Elected Office (EO/US)  
PATENT COOPERATION TREATY

PC 1/EP99/09240

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

VANTICO AG  
Patents/Scientific Information  
Klybeckstrasse 200  
CH-4057 Basel  
SUISSE

Date of mailing (day/month/year) 17 April 2001 (17.04.01)
Applicant's or agent's file reference HE/K-21888/A
International application No. PCT/EP99/09240

<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International filing date (day/month/year) 29 November 1999 (29.11.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

TANG, Qian  
Stallenrain 1  
CH-4104 Oberwil  
Switzerland

State of Nationality

CN

State of Residence

CH

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

TANG, Qian  
Im Drissel 42  
CH-4104 Oberwil  
Switzerland

State of Nationality

CN

State of Residence

CH

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned  
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

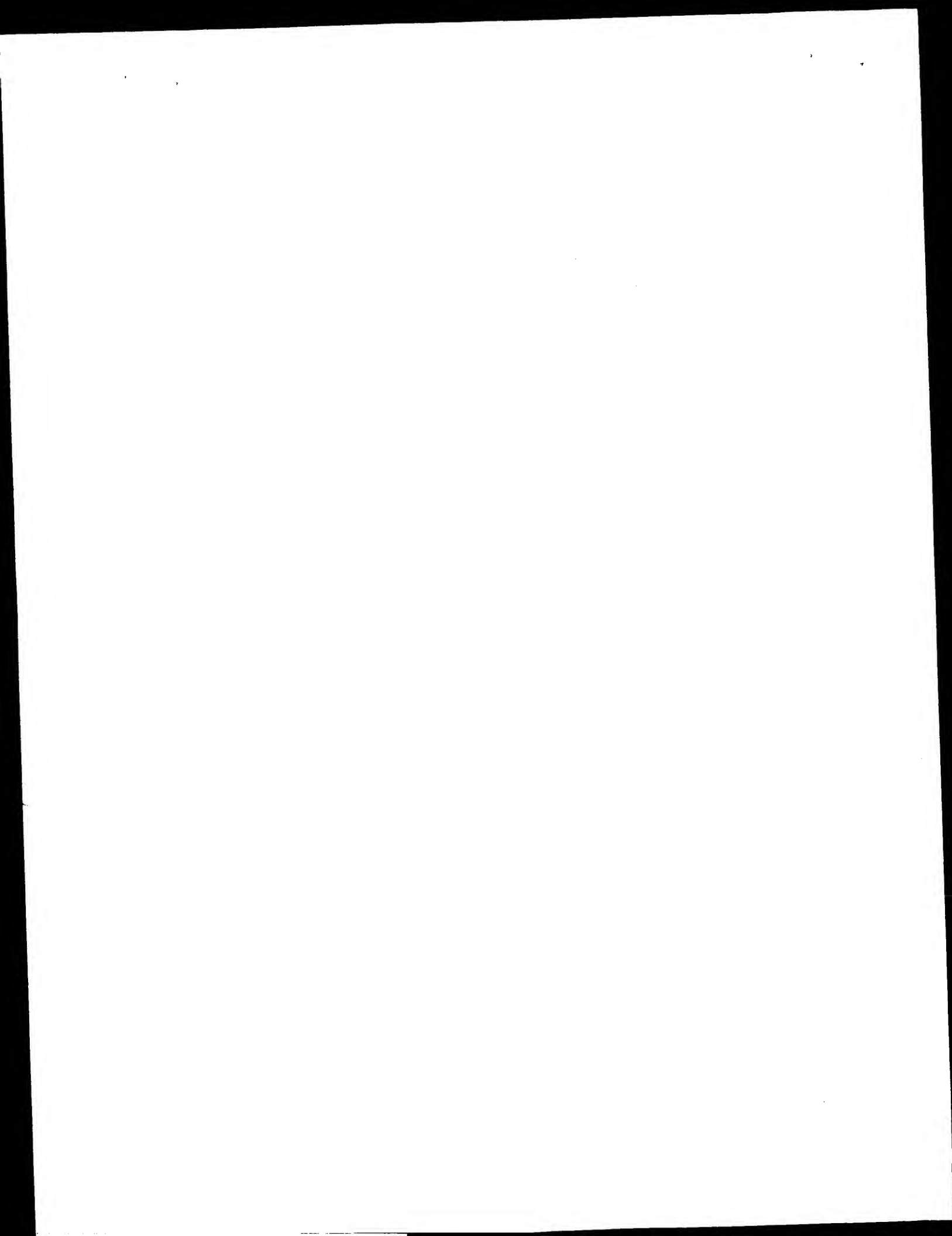
Form PCT/IB/306 (March 1994)

Authorized officer

David Lopez-Ramirez

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

003966538



# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

VANTICO AG  
Patents/Scientific Information  
Klybeckstrasse 200  
CH-4057 Basel  
SUISSE

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 02 August 2000 (02.08.00)	<b>Applicant's or agent's file reference</b> HE/K-21888/A
<b>International application No.</b> PCT/EP99/09240	<b>International filing date (day/month/year)</b> 29 November 1999 (29.11.99)

### IMPORTANT NOTIFICATION

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant
 ☐ the inventor
 ☐ the agent
 ☒ the common representative

Name and Address

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING  
INC.  
Patentabteilung  
Klybeckstrasse 141  
CH-4057 Basel  
Switzerland

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

+41 61 636 11 11

Facsimile No.

+41 61 636 79 76

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person
 ☒ the name
 ☒ the address
 ☐ the nationality
 ☐ the residence

Name and Address

VANTICO AG  
Patents/Scientific Information  
Klybeckstrasse 200  
CH-4057 Basel  
Switzerland

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
 ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority
 ☒ the elected Offices concerned  
☒ the International Preliminary Examining Authority
 ☐ other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

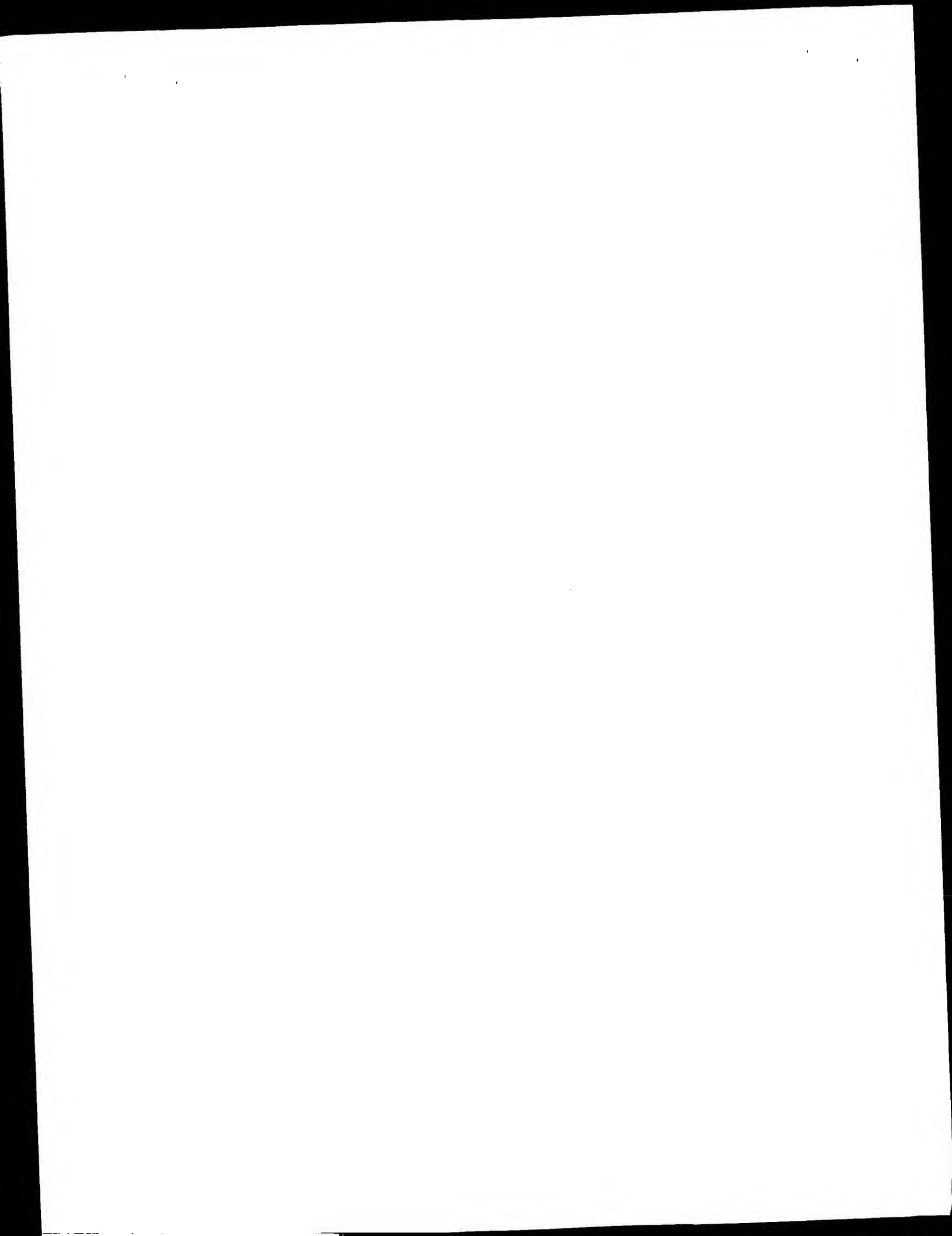
Form PCT/IB/306 (March 1994)

Authorized officer

C. Cupello

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

003443603



Copy for the Elected Office (EO/US)  
PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP99/09240

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

VANTICO AG  
Patents/Scientific Information  
Klybeckstrasse 200  
CH-4057 Basel  
SUISSE

Date of mailing (day/month/year) 02 August 2000 (02.08.00)
Applicant's or agent's file reference HE/K-21888/A
International application No. PCT/EP99/09240

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)  
29 November 1999 (29.11.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING  
INC.  
Klybeckstrasse 141  
CH-4057 Basel  
Switzerland

State of Nationality

CH

State of Residence

CH

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

VANTICO AG  
Klybeckstrasse 200  
CH-4057 Basel  
Switzerland

State of Nationality

CH

State of Residence

CH

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned  
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

C. Cupello

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



# - PATENT COOPERATION TREATY

PCT/IB/331 (July 1992)

**PCT**

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 20 June 2000 (20.06.00)	<b>Applicant's or agent's file reference</b> HE/K-21888/A
<b>International application No.</b> PCT/EP99/09240	<b>Priority date (day/month/year)</b> 09 December 1998 (09.12.98)
<b>International filing date (day/month/year)</b> 29 November 1999 (29.11.99)	
<b>Applicant</b> BEISELE, Christian et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
23 May 2000 (23.05.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b>  <p style="text-align: center;">Manu Berrod</p> Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--





## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference HE/K-21888/A	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/09240	International filing date (day/month/year) 29 November 1999 (29.11.99)	Priority date (day/month/year) 09 December 1998 (09.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 63/00		
Applicant VANTICO AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

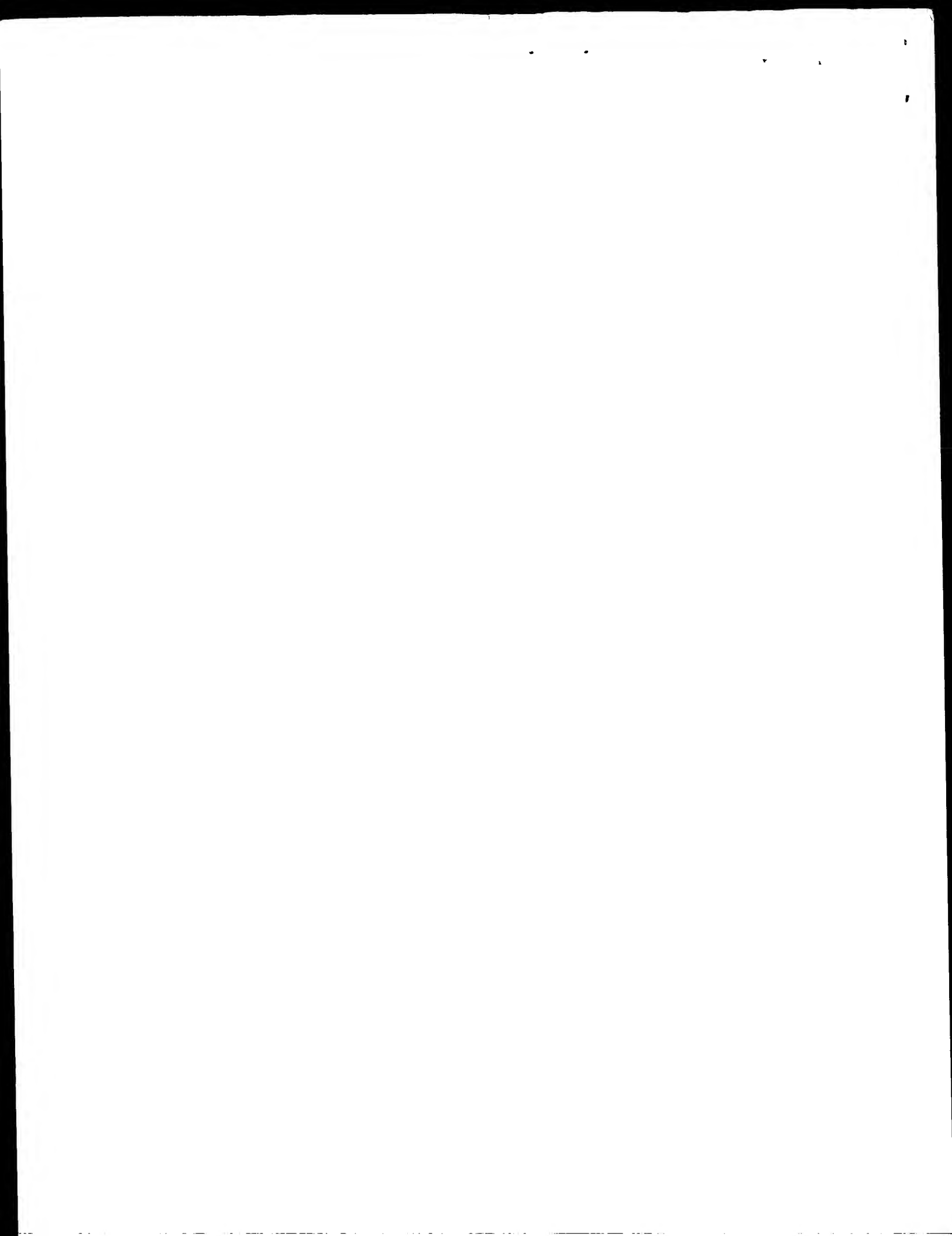
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 May 2000 (23.05.00)	Date of completion of this report 13 February 2001 (13.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09240

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

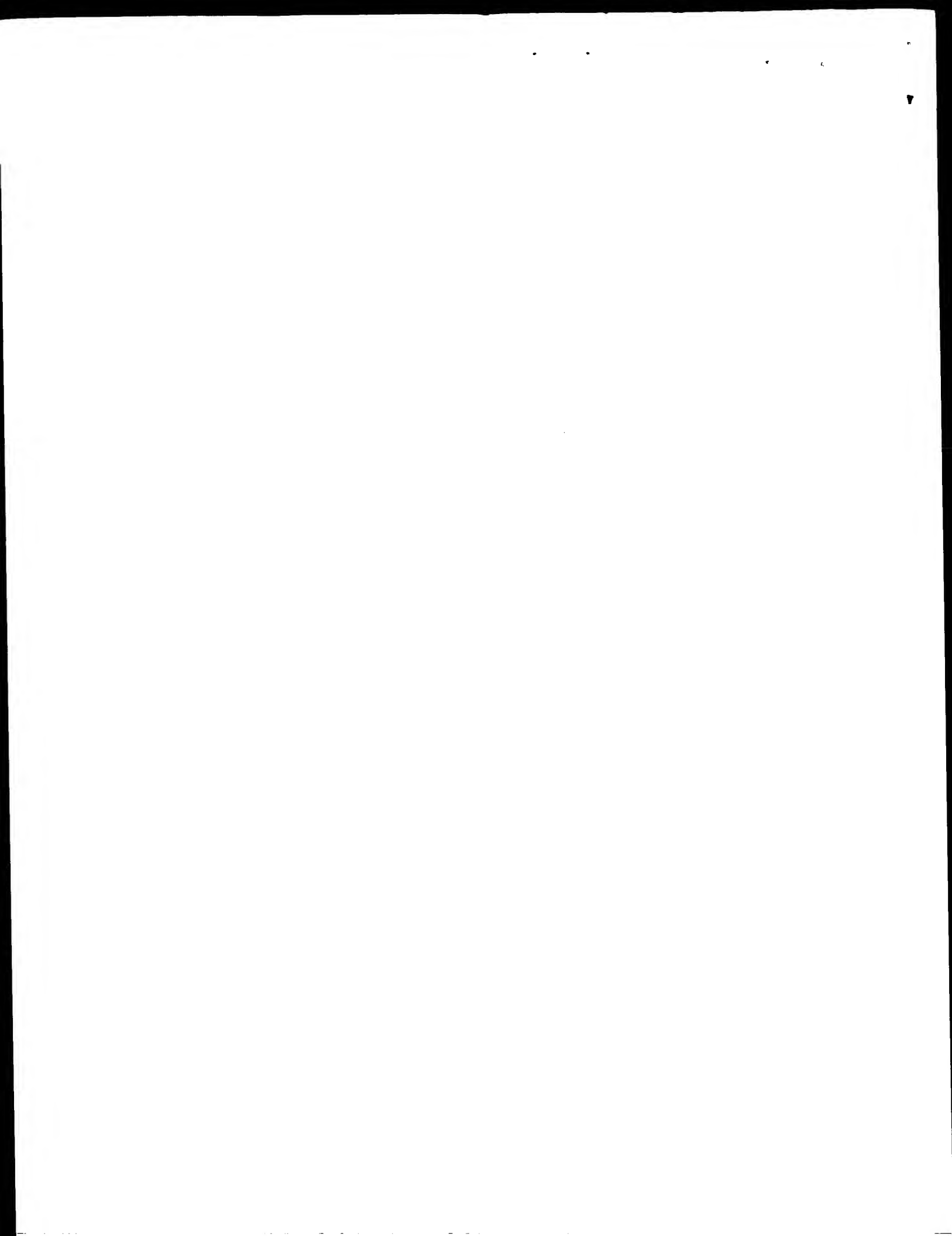
- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-21, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-22, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. .  
PCT/EP 99/09240

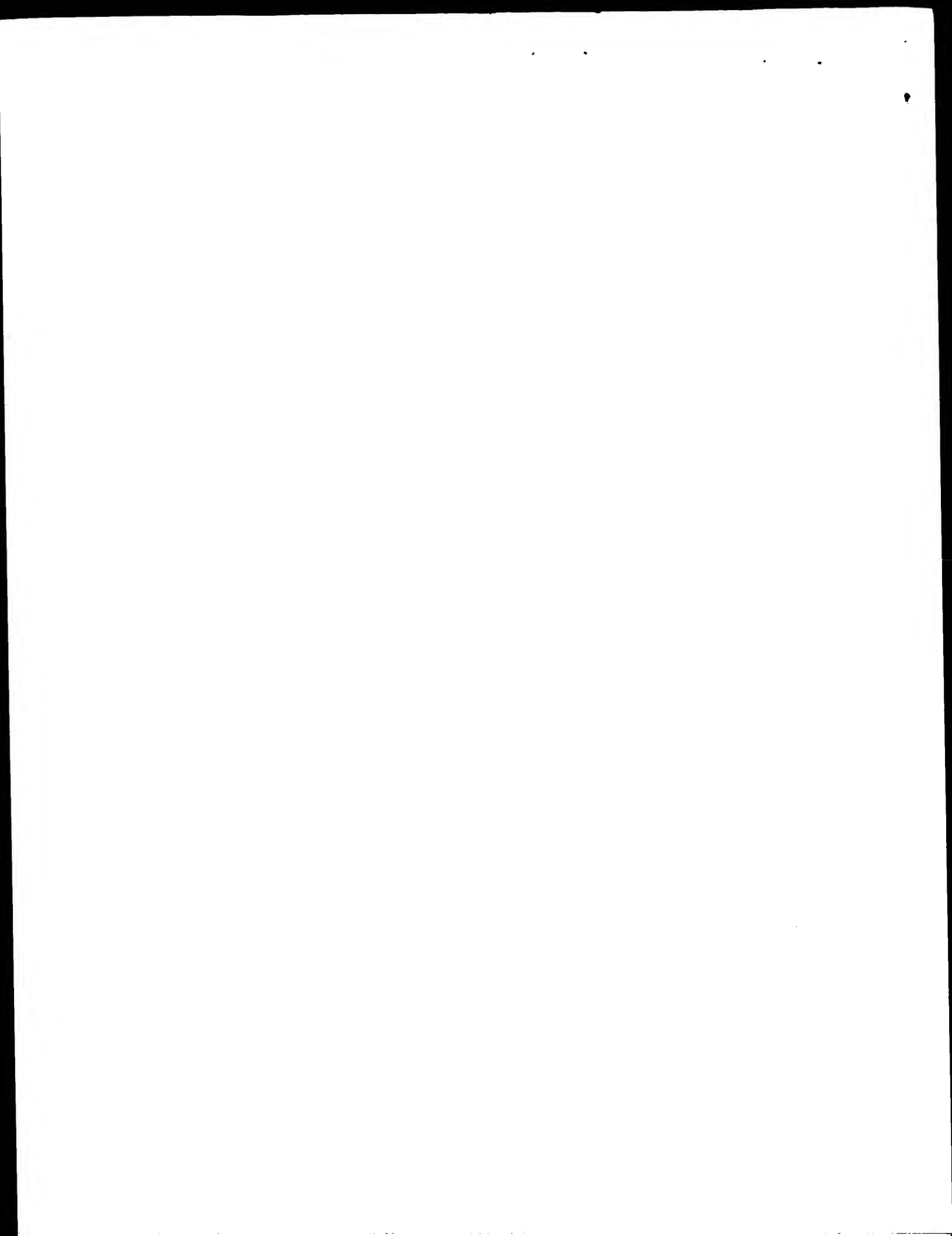
## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	SEE POINTS 1 AND 2	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

SEE SUPPLEMENTAL SHEET



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/09240

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: BOXES V and VIII

1. Clarity/inventive step

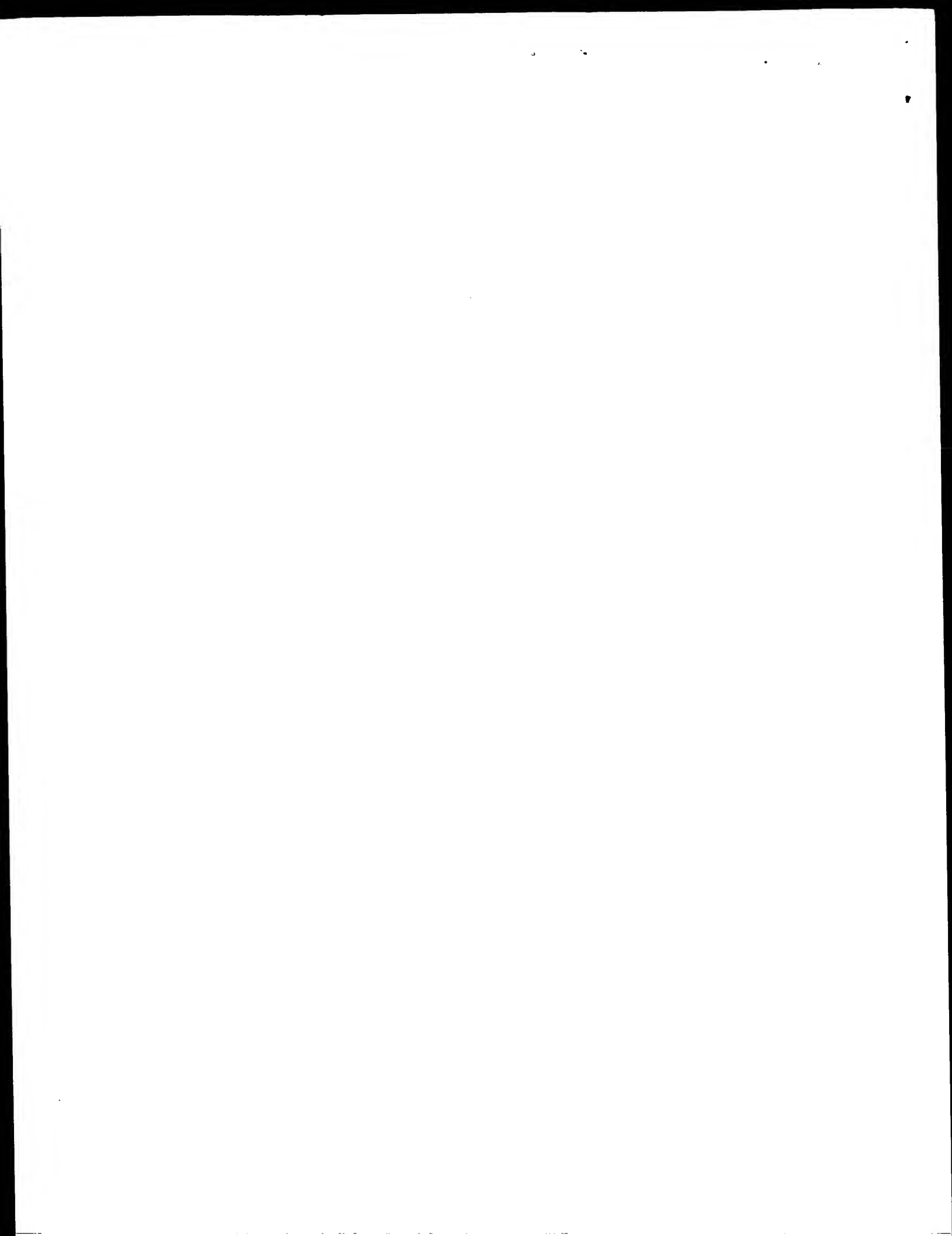
- 1.1 The applicant affirms that he has found compositions having particular positive properties (stable educt emulsion; end product with good adherence to metal and recovery and hydrophobic transfer effects) and shows in the embodiments that this is really the case of particular proportions of components.

However, it is not credible that the compositions as per Claim 1, which can contain any quantity of components (a)-(d), possess the above-mentioned properties. Consequently, an inventive step could be recognised only in a clarified Claim 1 which would include the subject matter of Claim 2.

2. Novelty/inventive step

- 2.1 EP-A-0 899 304 (D3) describes stable emulsions of components (a)-(c) as per Claim 1. Since that document could be relevant to inventive step if the priority of the present application has not been rightly claimed, the validity of the priority must be examined in the regional phase (the priority documents are at present not available).

- 2.2 The closest prior art is WO-A-98/32138 (D1), which describes hydrophobic compositions of an epoxide resin, a reactive polysiloxane and a mobile silicone oil with good recovery effect which is not





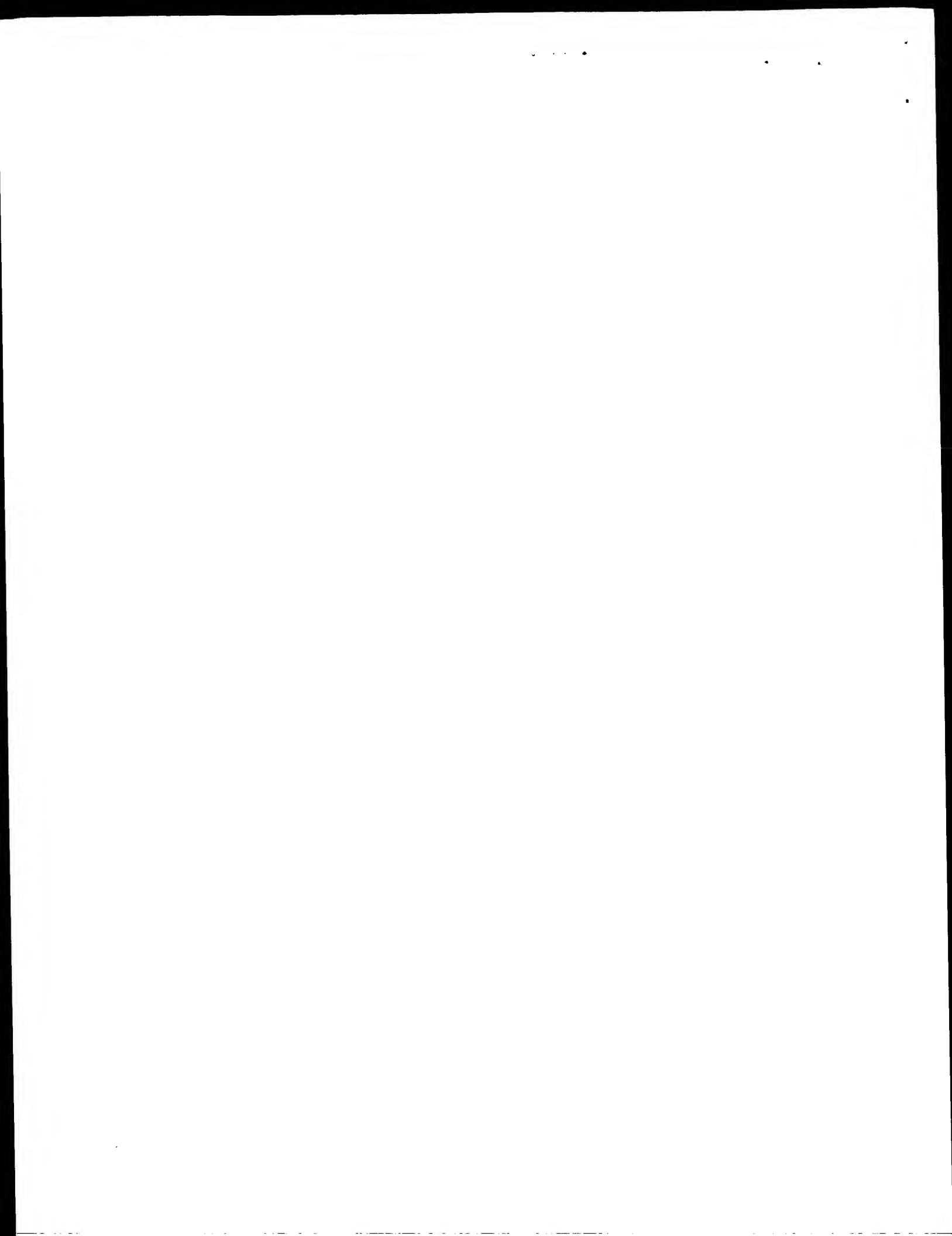
**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: BOXES V and VIII

reactive to the polymer network. The polysiloxane used in D1 comprises epoxide groups as reactive groups.

- The subject matter of the application has the following distinguishing features in relation to D1:
  - (A) polysiloxane with OH instead of epoxide groups;
  - (b) a cyclic polysiloxane is added;
  - (C) a surfactant fluorine-aliphatic reagent is added.
- In view of the proof supplied until now, features (A) and (C) do not appear to be very suitable for substantiating inventive step (polysiloxanes with reactive OH groups are known (see e.g. D1, page 3, point 2)), since no effect has been demonstrated for particular reactive groups. It is obvious to use any surfactant compound which is described by the manufacturer as a dispersion stabiliser. No effect has been demonstrated for this selection.
- Regarding feature (B), the applicant has shown that masses containing components (a)-(d) have a marked recovery effect (in the selected test conditions; Table 1, penultimate paragraph) in comparison with masses containing only components (a) and (b) or (a) and (c). Hydrophobic compositions of (a) and (c) are known from D2 (JP-A-02 305 454).



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/09240

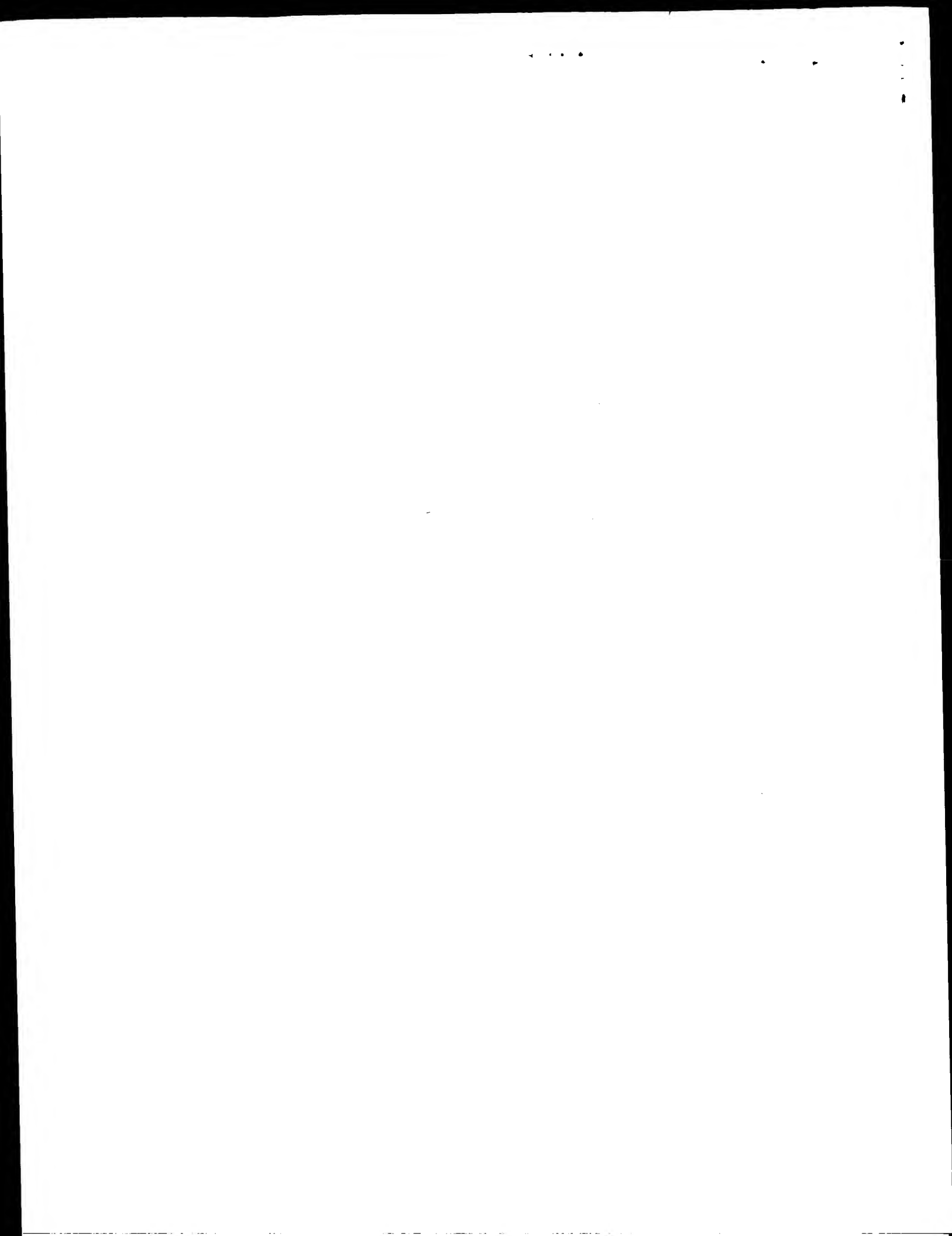
**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: BOXES V and VIII

However, since (c) is known to be reactive to the epoxide network (see e.g. Polym. Sci. USSR, Vol. 29, 1987), it was not obvious to replace the mobile inert silicone oil by (c).

Although it was obvious to add (c) to the hydrophobic composition known from D1, it was not obvious to add it for the purpose described in the application. Consequently, an inventive step could be recognised in the mass modified as explained in point 1.



# PATENT COOPERATION TREATY

WO 00/34388  
PCT/EP99/09240

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING  
INC.

Patentabteilung  
Klybeckstrasse 141  
CH-4057 Basel  
SUISSE

Ressort P/TM/SI	LE 5
21. Juni 2000	
RATA	PATH
SES	

Date of mailing (day/month/year) 15 June 2000 (15.06.00)		
Applicant's or agent's file reference HE/K-21888/A		
<b>IMPORTANT NOTICE</b>		
International application No. PCT/EP99/09240	International filing date (day/month/year) 29 November 1999 (29.11.99)	Priority date (day/month/year) 09 December 1998 (09.12.98)
Applicant CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
AU,CN,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,  
GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,  
OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW  
The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
15 June 2000 (15.06.00) under No. WO 00/34388

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

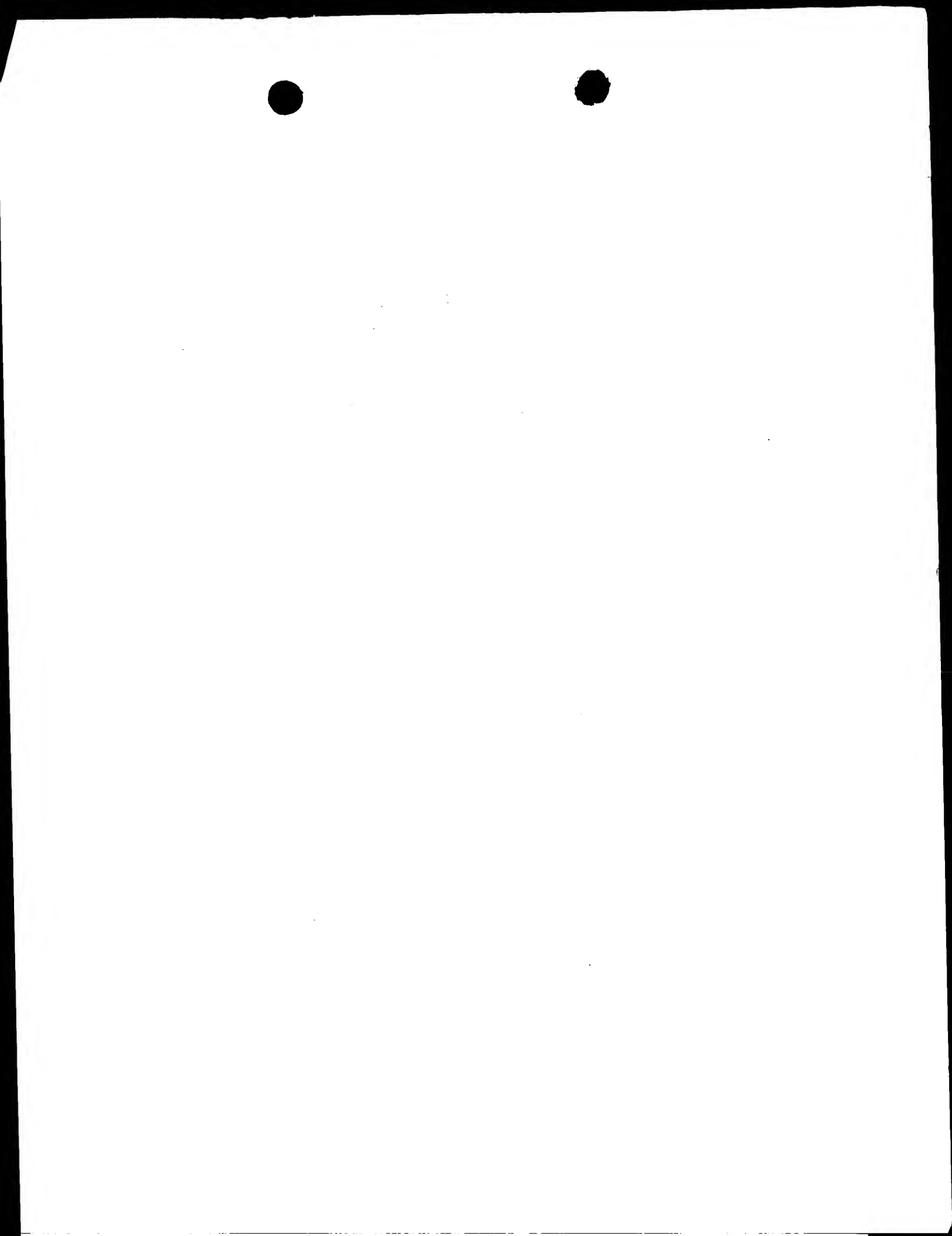
Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

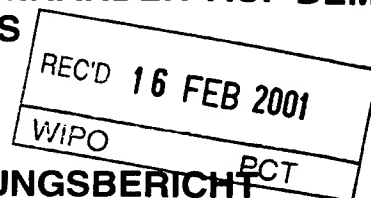


# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



T 16



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>HE/K-21888/A</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/09240</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>29/11/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>09/12/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C08L63/00</b>		
Anmelder <b>VANTICO AG et al.</b>		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <b>23/05/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>13.02.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  <b>Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter <b>Lauteschlaeger, S</b> <b>Tel. Nr. +49 89 2399 8303</b> 





**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-21                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-22                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09240

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1 - 22
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	Siehe Beiblatt, Punkt 1. und 2.
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-22
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**



1. Klarheit/ Erfinderische Tätigkeit

- 1.1. Die Anmelderin macht geltend Zusammensetzungen mit bestimmten, positiven Eigenschaften (stabile Emulsion der Edukte; auf Metall gut haftendes Endprodukt mit Recovery- und Hydrophobie-Transfer- Effekt) gefunden zu haben und zeigt in ihren Ausführungsbeispielen, daß dies auch für bestimmte Mengenverhältnisse zutrifft.

Es ist jedoch nicht glaubhaft, daß die Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, die die Komponenten a) - d) in beliebiger Menge enthalten können die o.g. Eigenschaften besitzen. Daher könnte eine erfinderische Tätigkeit nur für einen durch Aufnahme des Gegenstandes des Anspruchs 2 in A1 klargestellten A1 anerkannt werden (s. Punkt 2.)

2. Neuheit/ET

- 2.1. D3 = EP 899304

beschreibt stabile Emulsionen aus den Komponenten a) - c) gemäß A1.

Da dieses Dokument bezüglich der ET relevant sein könnte falls die Priorität der vorliegenden Anmeldung nicht gültig in Anspruch genommen wurde, muß die Gültigkeit der Priorität in der regionalen Phase überprüft werden (derzeit liegen die Prio-Unterlagen nicht vor).

- 2.2. Nächstliegender Stand der Technik ist

D1 = WO 98 32 138,

welche hydrophobe Zusammensetzungen aus einem Epoxidharz, einem reaktiven Polysiloxan und einem mobilen, gegenüber dem Polymer-Netzwerk nicht reaktiven Siliconöl mit gutem Recovery-Effekt beschreibt. Das in D1 verwendete Polysiloxan hat als reaktive Gruppen Epoxid-Gruppen.

- Der Anmeldungsgegenstand weist gegenüber D1 die folgenden Unterscheidungsmerkmale auf:

A) Polysiloxan mit OH- statt Epoxid-Gruppen;

B) ein cyclisches Polysiloxan wird zugesetzt;

C) ein fluoraliph. oberflächenaktives Reagenz wird zugesetzt.

- Merkmale A) und C) erscheinen bei der derzeitigen Beweislage wenig geeignet eine ET zu begründen ( Polysiloxane mit reaktiven OH-Gruppen sind bekannt (s. z.B. D1, S.3, Punkt 2), kein Effekt für bestimmte reaktive Gruppen gezeigt; naheliegend irgendeine oberflächenaktive Verbindung, die vom Hersteller als Dispersionsstabilisator beschrieben wird zu verwenden; kein Effekt für Auswahl gezeigt).



- Bezüglich Merkmal B) hat die Anmelderin gezeigt, daß Massen, die die Komponenten a) - d) enthalten einen (unter den gewählten Versuchsbedingungen) ausgeprägten Recovery-Effekt haben (Tabelle 1, vorletzter Absatz) im Gegensatz zu Massen die nur a) + b) bzw. a) + c) enthalten. Hydrophobe Zusammensetzungen aus a) + c) sind aus D2 (= JP 023 05 454) bekannt.  
Da jedoch c) bekanntermaßen gegenüber dem Epoxidnetzwerk reaktiv ist (s. z.B. Polym.Sci.USSR, vol 29, 1987), war es nicht naheliegend das mobile, inerte Siliconöl gegen c) auszutauschen.  
Es war zwar naheliegend c) der hydrophoben, aus D1 bekannten Zusammensetzung hinzuzufügen, jedoch nicht zu dem in der Anmeldung gezeigten Zweck. Daher könnte für die gemäß Punkt 1. modifizierte Masse eine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.





# PCT

## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

PCT/EP 99/0924

International Application No.

29 NOV 1999 (29.11.99)

International Filing Date

EUROPEAN PATENT OFFICE

PCT INTERNATIONAL APPLICATION

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference HE/K-21888/A  
(if desired) (12 characters maximum)

### Box No. I TITLE OF INVENTION

Hydrophobic epoxide resin system

### Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basle  
CH

☐ This person is also inventor

Telephone No. +41 61 636 11 11

Facsimile No. +41 61 636 79 76

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality: CH

State (that is, country) of residence: CH

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

### Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

BEISELE, Christian  
Lindenweg 36  
79424 Auggen  
DE

This person is:

☐ applicant only  
☒ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality: CH

State (that is, country) of residence: DE

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

### Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☐ agent ☒ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Patent Department  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basle  
CH

Telephone No. +41 61 636 11 11

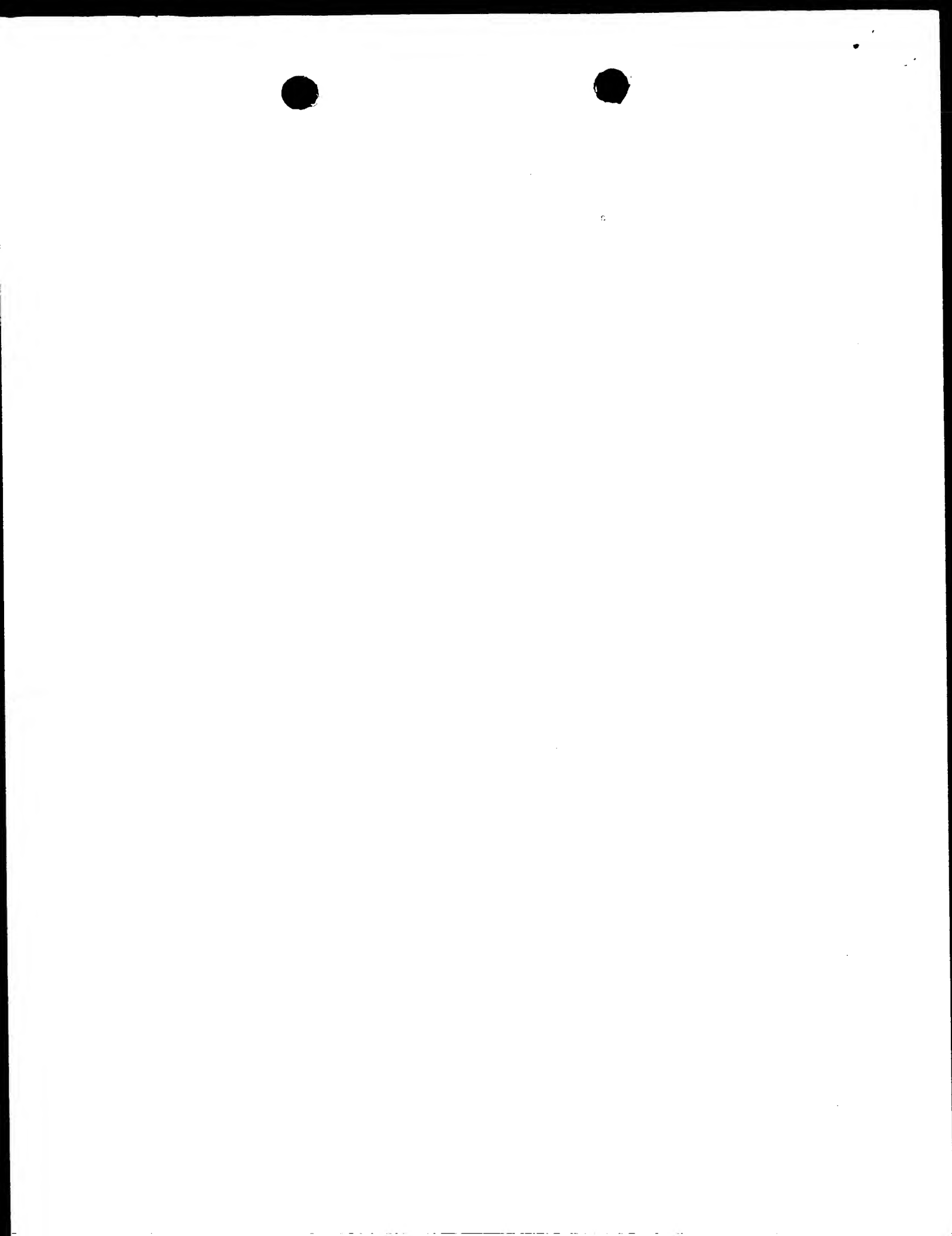
Facsimile No. +41 61 636 79 76

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.



Continuation of Box No. III		FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet is not to be included in the request.</i>			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)  <b>KAINMÜLLER, Thomas</b> <b>Schauinslandstrasse 2</b> <b>79576 Weil am Rhein</b> <b>DE</b>		This person is:  <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: <b>AT</b>		State (that is, country) of residence: <b>DE</b>	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)  <b>TANG, Qian</b> <b>Stallenrain 1</b> <b>4104 Oberwil</b> <b>CH</b>		This person is:  <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: <b>CN</b>		State (that is, country) of residence: <b>CH</b>	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)  		This person is:  <input type="checkbox"/> applicant only <input type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality:		State (that is, country) of residence:	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)  		This person is:  <input type="checkbox"/> applicant only <input type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality:		State (that is, country) of residence:	
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box			
<input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.			



## Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes: at least one must be marked):

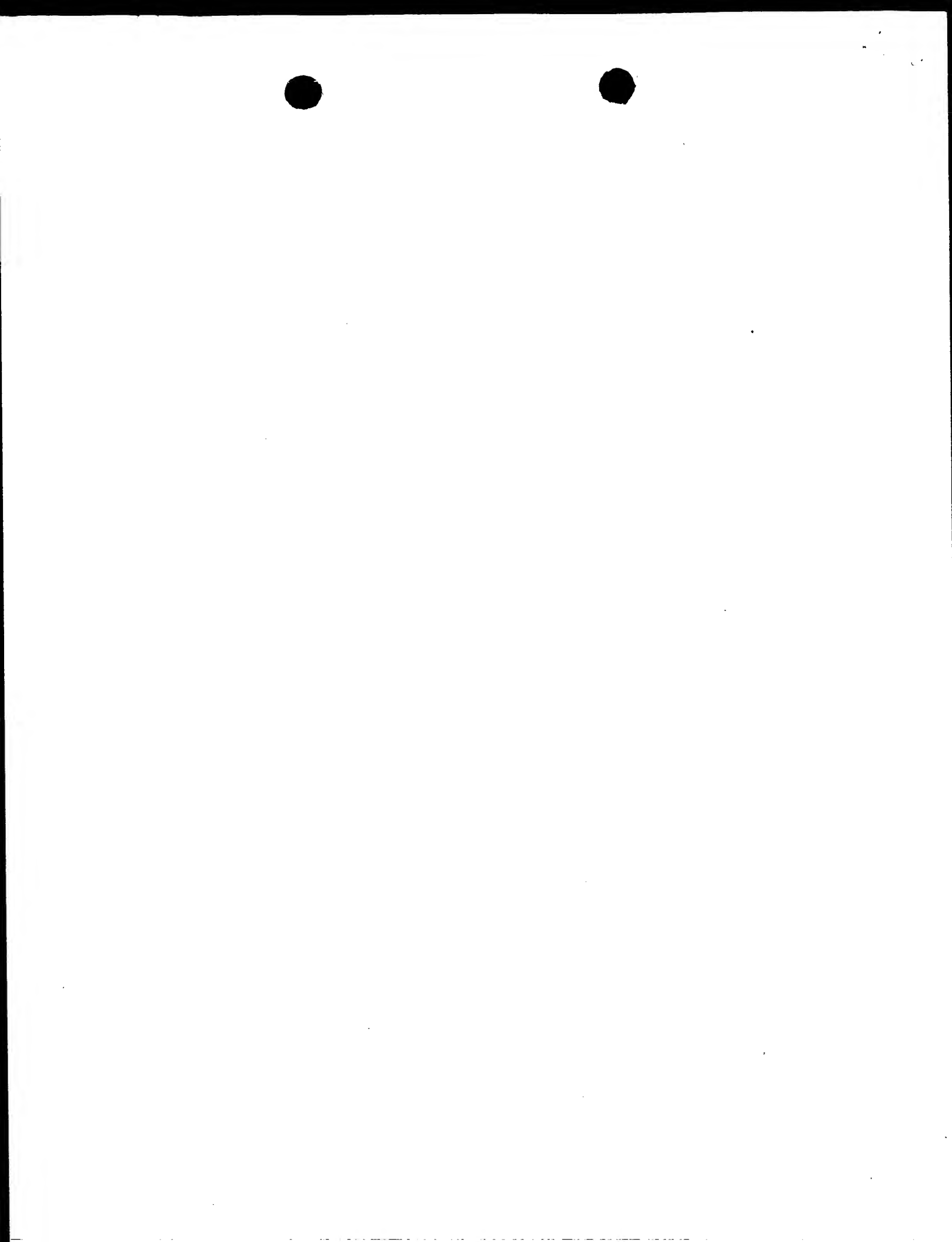
## Regional Patent

- ☒ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- |   |   |
|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE United Arab Emirates.....                  | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia.....                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albania.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho.....                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenia.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lithuania.....                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Austria.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg.....                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australia.....                             | <input checked="" type="checkbox"/> LV Latvia.....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaijan.....                            | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republic of Moldova.....                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina.....                | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar.....                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados.....                              | <input checked="" type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgaria.....                              |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brazil.....                                | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolia.....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi.....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada.....                                | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexico.....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH und LI Switzerland and Liechtenstein.....  | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norway.....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China.....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> NZ New Zealand.....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba.....                                  | <input checked="" type="checkbox"/> PL Poland.....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Czech Republic.....                        | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal.....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Germany.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> RO Romania.....                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Denmark.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russian Federation.....                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonia.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan.....                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spain.....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> SE Sweden.....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finland.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapore.....                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB United Kingdom.....                        | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovenia.....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovakia.....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgia.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone.....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana.....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tajikistan.....                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia.....                                | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan.....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatia.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turkey.....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hungary.....                               | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago.....                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesia.....                             | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine.....                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel.....                                | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda.....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN India.....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America.....                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Iceland.....                               |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan.....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Uzbekistan.....                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya.....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam.....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan.....                            | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yugoslavia.....                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea..... | <input checked="" type="checkbox"/> ZA South Africa.....                              |
|   | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe.....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea.....                     | Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national           |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan.....                            | patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:              |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia.....                           | <input checked="" type="checkbox"/> CR Costa Rica.....                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka.....                             | <input checked="" type="checkbox"/> DM Dominica.....                                  |
|   | <input checked="" type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania.....               |
|   | <input checked="" type="checkbox"/> MA Morocco.....                                   |

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)



<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box		
Filing Date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) <b>09 December 1998</b> <b>(09.12.98)</b>	<b>2441/98</b>	<b>CH</b>		
item (2)				
item (3)				

☐ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): \_\_\_\_\_

\* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii). See Supplemental Box.

**Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

**Choice of International Searching Authority (ISA)**  
(If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA/

**Request to use results of earlier search; reference to that search** (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

**Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING**

This international application contains the following number of sheets:

request : **4**

description (excluding sequence listing part) : **21**

claims : **3**

abstract : **1**

drawings : **—**

sequence listing part of description : **—**

Total number of sheets : **29**

This international application is accompanied by the item(s) marked below:

1. ☒ fee calculation sheet
2. ☒ separate signed power of attorney
3. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:
4. ☐ statement explaining lack of signature
5. ☒ priority document(s) identified in Box No VI as item(s): **(1)**
6. ☐ translation of international application into (language):
7. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material
8. ☐ nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form
9. ☐ other (specify):

Figure of the drawings which should accompany the abstract: **—**

Language of filing of the international application:

**German**

**Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT**

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request)

**Ciba Specialty Chemicals Holding Inc**  
(signature)

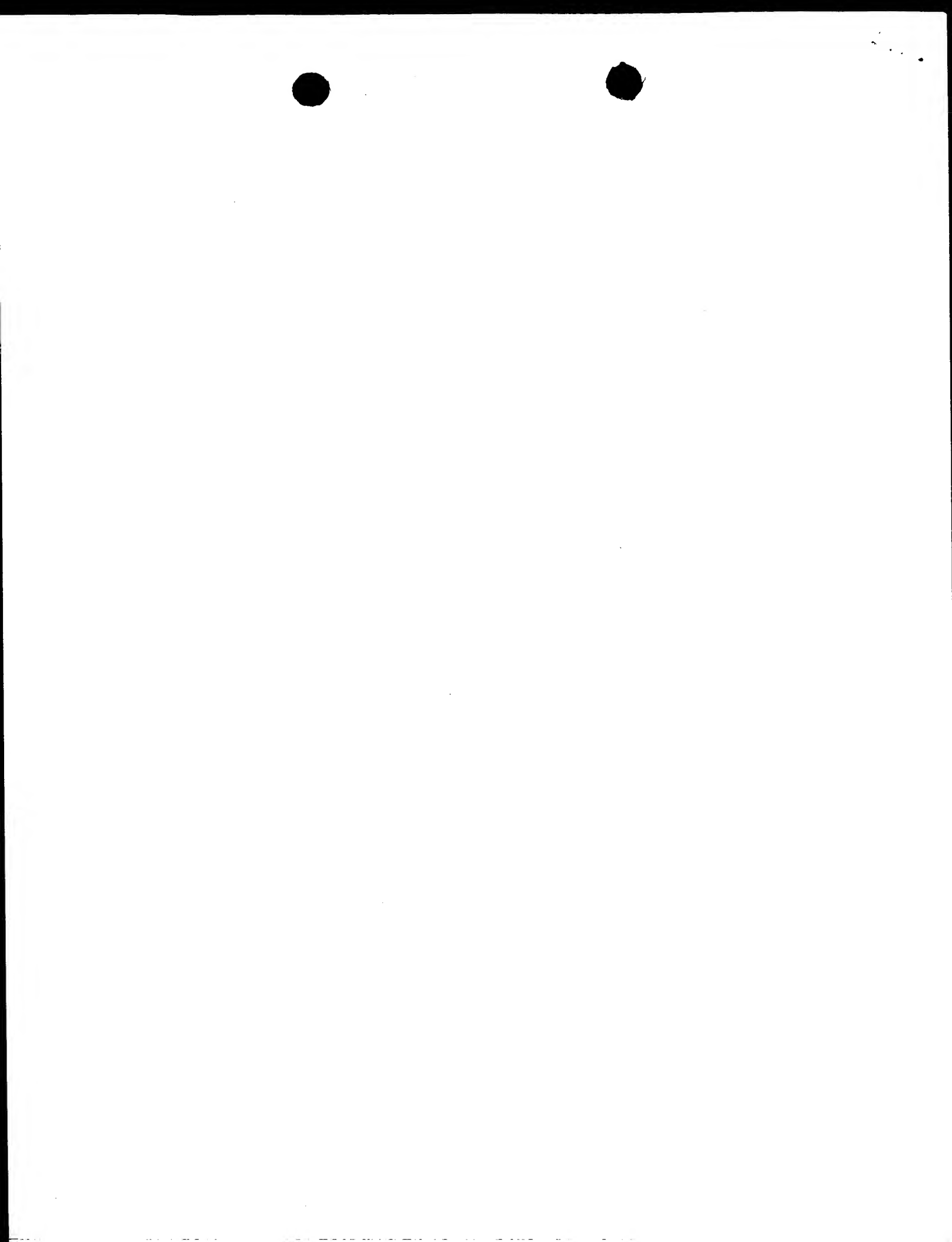
**Verena Spengler**  
**Patent Administrator**

**25.11.1999**

For receiving Office use only		2. Drawings: <input type="checkbox"/> received  <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:	<b>29 NOV 1999 (29.11.99)</b>	
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority specified by the applicant: <b>ISA/</b>	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

For International Bureau use only





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>HE/K-21888/A</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/09240</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>29/11/1999</b>	(Früheste) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>09/12/1998</b>
Anmelder <b>CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.



Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.



Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

#### 6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_



wie vom Anmelder vorgeschlagen



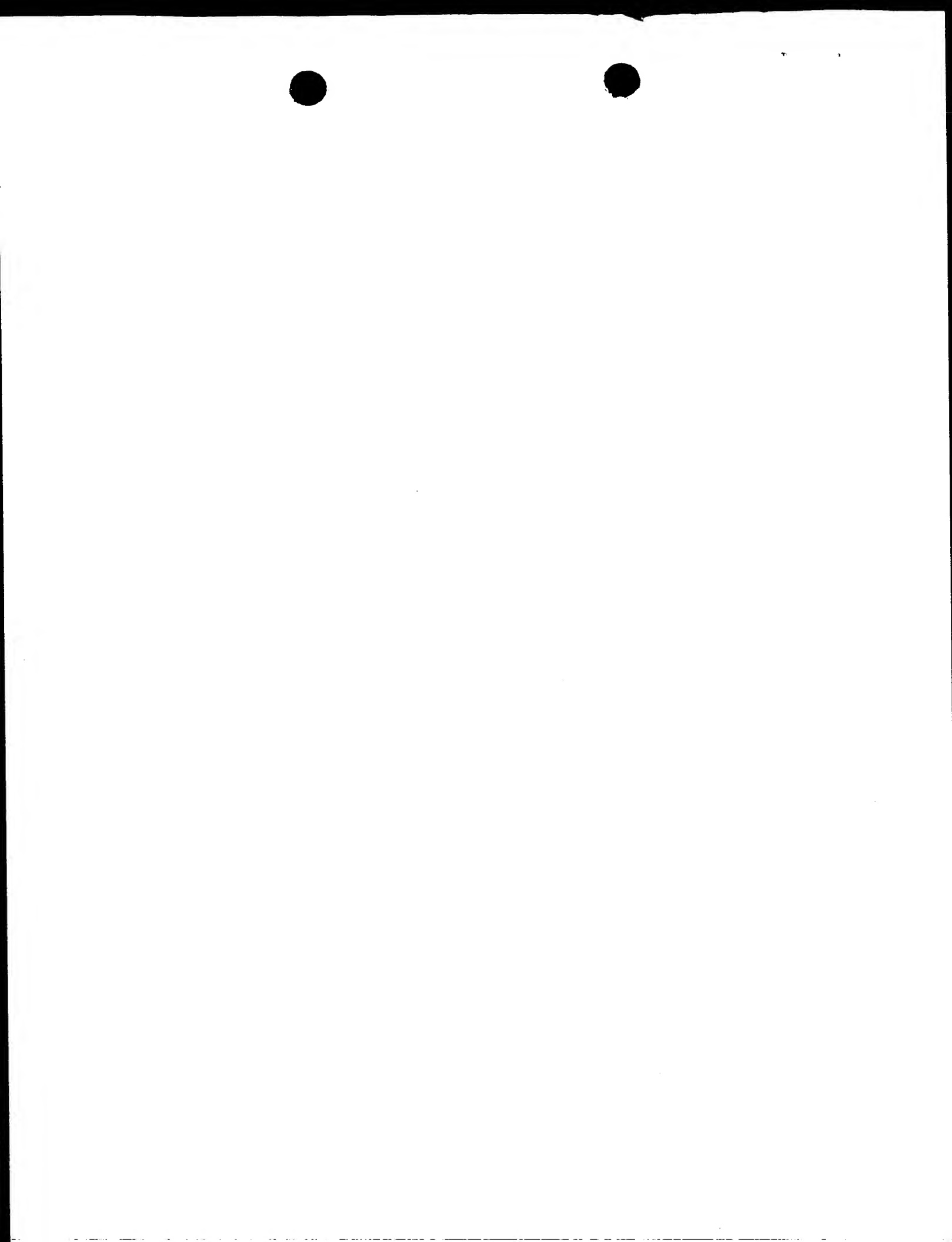
weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/EP 99/09240

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L63/00 C09D163/00 C08L83/00 C08L83/04 H01B3/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L C09D H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 32198 A (FURUKAWA ELECTRIC INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 23. Juli 1998 (1998-07-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 3 -Seite 2, Absatz 1 Seite 3, Zeile 11,12 Seite 4, Absatz 4 -Seite 5, Absatz 1 Seite 7, Zeile 11,12, Absatz 2; Ansprüche 1,2	1-22
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199106 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1991-039522 XP002130710 & JP 02 305454 A (NITTO DENKO CORP), 19. Dezember 1990 (1990-12-19) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-22



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

1. März 2000

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

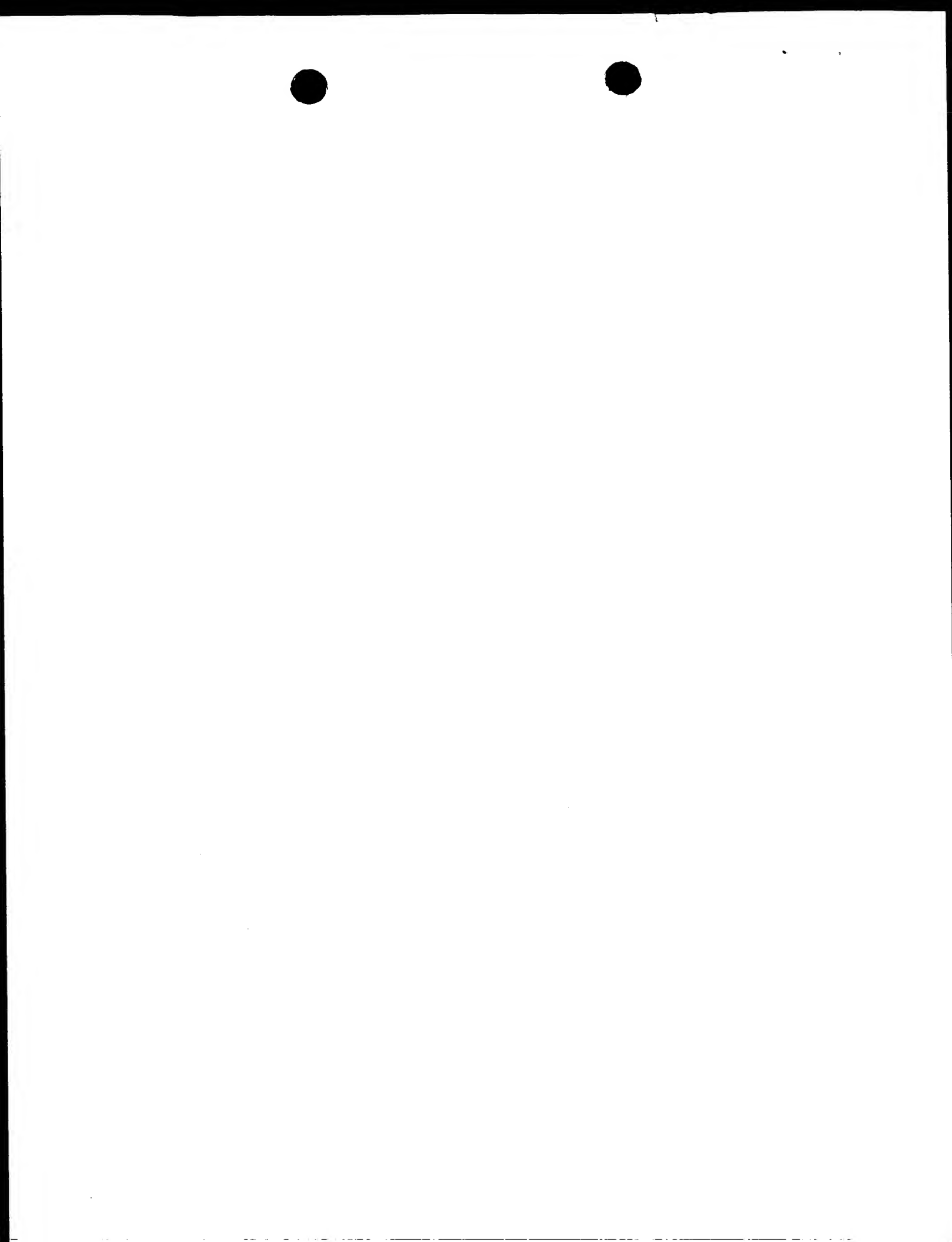
08/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

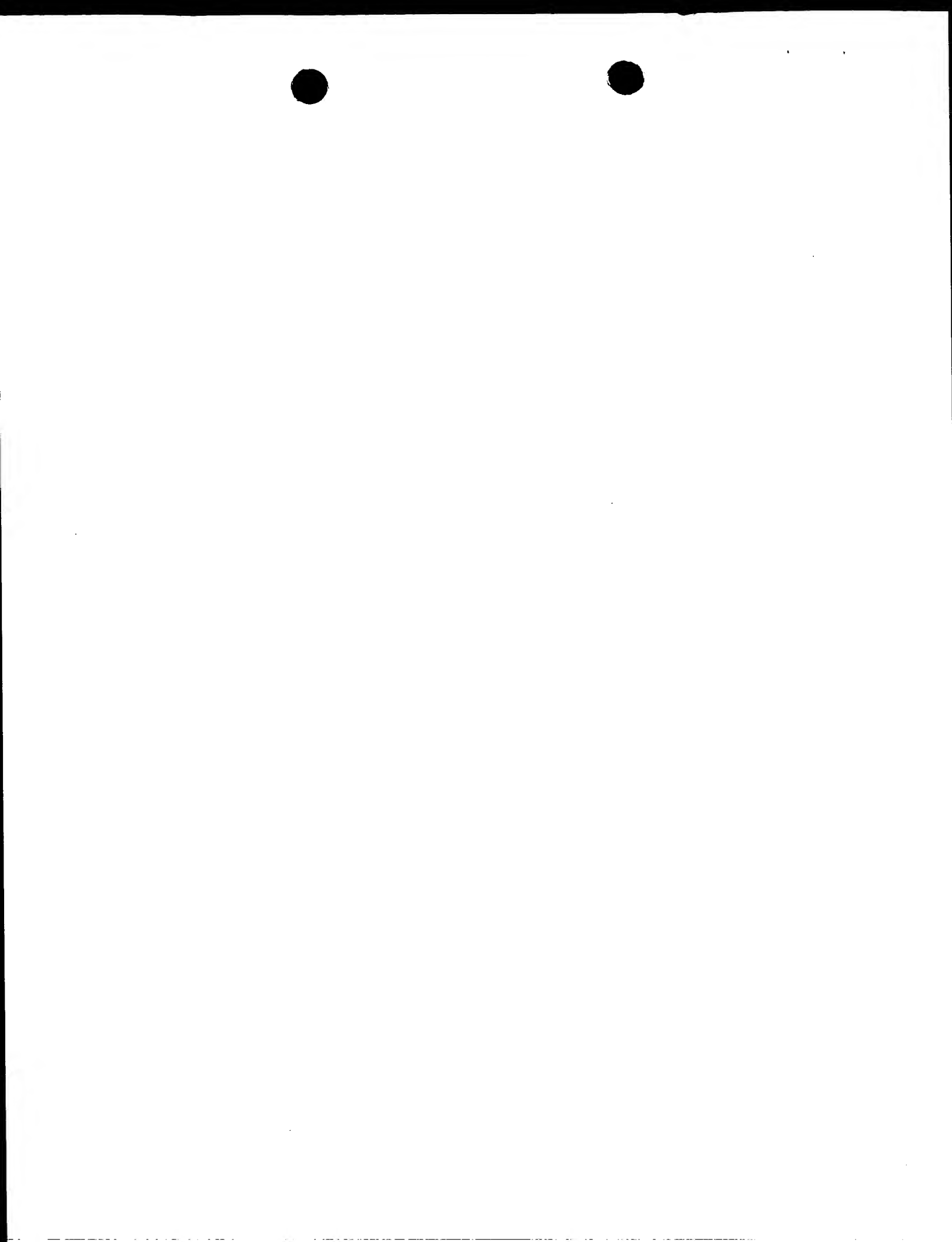
Bevollmächtigter Bediensteter

Lauteschlaeger, S



## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	EP 0 899 304 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLD. INC.) 3. März 1999 (1999-03-03) Seite 5, Absätze 1-5; Ansprüche 1-14	1-22



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

/EP 99/09240

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9832198	A	23-07-1998	US	5757541 A	26-05-1998
			AU	6021998 A	07-08-1998
JP 2305454	A	19-12-1990	JP	2927817 B	28-07-1999
EP 899304	A	03-03-1999	CA	2245469 A	27-02-1999
			JP	11147942 A	02-06-1999





# XP-002130710

AN - 1991-039522 [25]

A - [001] 014 04- 06- 075 08& 140 15- 20- 226 228 229 231 240 273 299 303  
305 308 310 311 312 318 335 336 341 342 364 365 43- 473 52- 532 533  
539 54& 58& 597 600 604 608 623 627 721

AP - JP19890127460 19890519; [Previous Publ. JP2305454 ] ; JP19890127460  
19890519

CPY - NITL

DC - A21 A85 L03 U11

DR - 1527-U 1544-U

FS - CPI;EPI

IC - C08G59/62 ; C08L63/00 ; H01L23/29 ; H01L23/31

KS - 0034 0035 0037 0069 0171 0205 0231 1277 2002 2020 2208 2211 2218 2221  
2222 2224 2280 2299 2302 2307 2321 2569 2667 2679 2738 3184 3252 3279

MC - A05-A01E2 A05-C01B A06-A00E A08-S08 A12-E04 A12-E07C L04-C20A  
- U11-A07

PA - (NITL ) NITTO DENKO CORP

PN - JP2927817B2 B2 19990728 DW199935 H01L23/29 005pp  
- JP2305454 A 19901219 DW199106 005pp

PR - JP19890127460 19890519

XA - C1991-016890

XIC - C08G-059/62 ; C08L-063/00 ; H01L-023/29 ; H01L-023/31

XP - N1991-030417

AB - J02305454 A semiconductor element such as IC, transistor, etc., is  
sealed using an epoxy resin composition contg. a novolak type epoxy  
resin (A) having a softening point of 50-130 deg.C and an epoxy equiv.  
of 180-250, a novolak type phenol resin (B) having a softening point  
of 50-130 deg.C, and a cyclic dimethylsiloxane (C) having a mol. wt.,  
of 300-500.

- The pref. proportion of the component (A) to the component (B) is that  
the hydroxyl group of the novolak type phenol resin as the component  
(B) is 0.5-2.0 on the basis of epoxy group one equiv in the novolak  
type epoxy resin as the component (A). The pref. amt. of the cyclic  
dimethylsiloxane is controlled to be 0.01-0.08 wt.% of the epoxy resin  
composition.

- The epoxy resin composition also may contain a hardening accelerator  
such as tert. amines, quat. ammonium salts, imidazoles, or boron  
compounds, together with an inorganic filler such as alumina, etc., a  
flame retardant such as antimony trioxide, etc., a pigment, a coupling  
agent such as silane coupling agent, etc.

- USE/ADVANTAGE - Excellent moisture-resistance characteristics because  
corrosion by intrusion of water is prevented by the cyclic  
dimethylsiloxane film.

- (Dwg.0/0)

IW - SEMICONDUCTOR DEVICE MOIST RESISTANCE SEAL COMPOSITION CONTAIN NOVOLAK  
TYPE POLYEPOXIDE RESIN NOVOLAK TYPE POLYPHENOL RESIN CYCLIC DI METHYL  
SILOXANE

IKW - SEMICONDUCTOR DEVICE MOIST RESISTANCE SEAL COMPOSITION CONTAIN NOVOLAK  
TYPE POLYEPOXIDE RESIN NOVOLAK TYPE POLYPHENOL RESIN CYCLIC DI METHYL  
SILOXANE

NC - 001

OPD - 1989-05-19

ORD - 1990-12-19

PAW - (NITL ) NITTO DENKO CORP

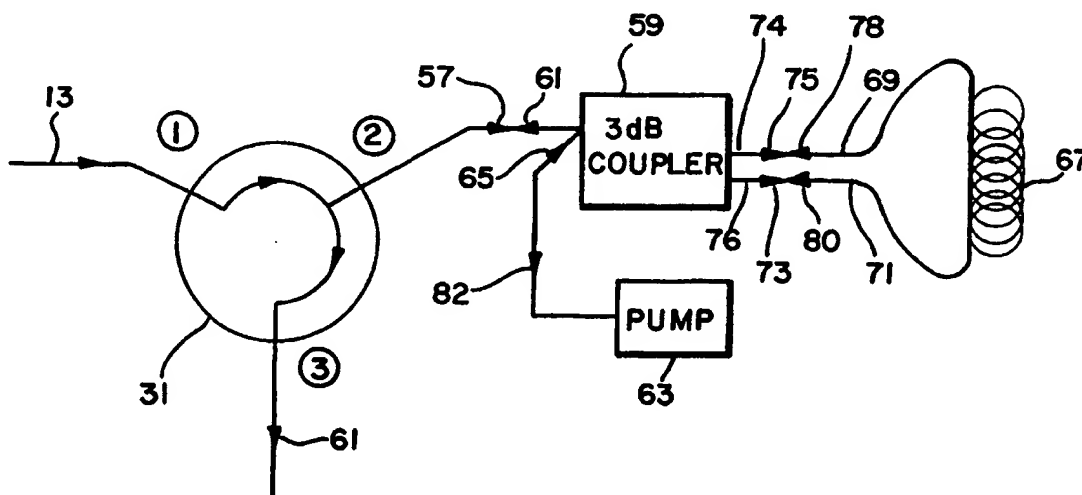
TI - Semiconductor device with good moisture resistance - sealed with  
compsn. contg. novolak type epoxy] resin novolak type phenol] resin  
and cyclic di:methyl:siloxane



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup>:</b> <b>H01S 3/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 98/32198</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 23 July 1998 (23.07.98)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US98/00535 <b>(22) International Filing Date:</b> 7 January 1998 (07.01.98) <b>(30) Priority Data:</b> 08/785,808                      15 January 1997 (15.01.97)                      US <b>(71) Applicant:</b> LITTON SYSTEMS, INC. [US/US]; 21240 Burbank Boulevard, Woodland Hills, CA 91367-6675 (US). <b>(72) Inventor:</b> FIDRIC, Bernard, G.; Apartment 242, 5727 Canoga Avenue, Woodland Hills, CA 91367 (US). <b>(74) Agent:</b> GESS, Albin, H.; Price, Gess & Ubell, Suite 250, 2100 S.E. Main Street, Irvine, CA 92614 (US).		<b>(81) Designated States:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Published</b> <i>With international search report.          Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR AN OPTICAL FIBER AMPLIFIER



## (57) Abstract

An amplifier method and apparatus for use with optic systems utilizing a fiber optic circulator (31) to direct input signals to a splitter (54) that splits the copropagating pump light and input signals into two equal parts for simultaneous introduction into the two opposite ends of the active gain fiber (67). Half of the pump light and half of the signal are propagating through the active fiber in a clockwise and counterclockwise direction at the same time. This bidirectional propagation results in a more uniform excitation along the entire length of the active fiber, providing uniform stimulation of photon emission at both ends, causing significantly reduced noise and higher gain of the signal. Two half-amplified signals are combined and supplied to the circulator that provides the amplified output signal without any residual pumping light at the input or the output port of the circulator.

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon		Republic of Korea	PL	Poland		
CN	China	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Denmark	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
EE	Estonia	LR	Liberia	SG	Singapore		

## METHOD AND APPARATUS FOR AN OPTICAL FIBER AMPLIFIER

### BACKGROUND OF THE INVENTION

#### 1. Field of the Invention

The present invention relates to optical fiber amplifiers and, more particularly, to an improved apparatus for amplifying optical signals utilizing an optical amplifying fiber and a source of pumping illumination.

#### 2. Description of Related Art

Since the development of amplifiers for optical signals, efforts have been made to improve the optical amplifying fiber into which an optical signal to be amplified and pump light are propagated, causing amplification of the optical signal. Such optical amplifying fibers are commonly known as "active fibers." Although improvements in such active fibers have occurred, certain aspects of the amplification of optical signals, no matter what active fiber is used, still need improvement. There is still a need for improvement in the structure and operation of systems for introducing optical signals and pumping light into active fibers and for receiving amplified signals from such active fibers.

Structures have been proposed which copropagate the pump light and the optical signal through a wavelength division multiplexer ("WDM"). As used in this application, "copropagation" refers to propagation of two signals or of one signal and pumping light in the same direction through an optical fiber. An example of a wavelength division multiplexer is described and shown in U.S. Patent No. 4,674,830 issued to Shaw et al. on June 23, 1987.

The utilization of copropagation in an active fiber to provide for amplification has certain disadvantages. The intensity of the pump light diminishes as the pump light is propagated away from the input end of the active fiber. As a result, less and less population inversion occurs at locations further  
5 away from the input end of the active fiber.

In a copropagation structure the active fiber and the WDM couples the input signal  $\lambda_s$  and pump light into the active fiber at the same end and the amplified signal exits at the other end. Optical isolators may also be used at either end in order to avoid amplification of the back reflections. These copropagation  
10 structures provide relatively low conversion efficiency of the pump light. There is undesirable residual pump energy appearing at the output. The pump excitation in the active fiber is nonuniform and nonsymmetrical in the longitudinal direction, which is due primarily to the diminishing intensity of the pump light as the light propagates away from the input end of the active fiber to the output end.

15 Examples of prior art optical fiber amplifier utilizing an active fiber and an WDM are illustrated in Figures 1 and 2. Figure 1 illustrates a conventional copropagating pump optical fiber amplifier with input and output isolators. An input signal  $\lambda_s$  is supplied at input 13 through input isolator 15 to the WDM 16. The WDM 16 couples pump energy  $\lambda_p$  at input 21 from light pumping source 19  
20 into one end of active fiber 11. The WDM 16 also couples the input signal  $\lambda_s$  into the same end of active fiber 11 so that the pumping light 23 and the input signal  $\lambda_s$  25 copropagate through the active fiber 11. Even though the output isolator 27 is tuned to the wavelength of the input signal  $\lambda_s$ , a certain amount of pump energy, which will be referred to herein as "residual pump" propagates to  
25 the output 28 of the output isolator 27.

Copropagation of the pump light 23 with the input signal 25 through the active fiber 11 amplifies the input signal  $\lambda_s$ . The copropagation amplifier illustrated in Figure 1 provides low noise amplification, recommending it for preamplification applications. However, it has a non-uniform, non-

symmetrical longitudinal pump excitation and low power conversion efficiency, making it unsuitable for boosting amplifier applications. The residual pump power at the output requires additional costly filters to eliminate.

Figure 2 illustrates a conventional counterpropagating pump optical fiber amplifier with input and output isolators. An input signal  $\lambda_s$  is supplied at input 13 through an isolator 15 to the active fiber 11. The WDM 17 couples pump energy at input 21 from light pumping source pump 19 into one end of active fiber 11 so that the pumping light 23 is coupled into the active fiber 11 to provide for counterpropagation of pump light 23 with the input signal  $\lambda_s$  25. Even though input isolator 15 is tuned to the wavelength of the input signal  $\lambda_s$ , a certain amount of pump energy ("residual pump") propagates to the input 13 of the optical fiber amplifier.

Counterpropagation of the pump light 23 with the input signal  $\lambda_s$  25 through the active fiber 11 amplifies the signal  $\lambda_s$ . The WDM 17 allows the amplified signal  $\lambda_s$  to be propagated through the output isolator 27 to output 29. The counterpropagating pump optical fiber amplifier illustrated in Figure 1 provides high power conversion efficiency, recommending it for use as a booster amplifier. The amplifier of Figure 1, however, exhibits nonuniform, nonsymmetrical longitudinal pump excitation and a higher noise component, not recommending it for preamplifier use. Furthermore, the residual pump power at the input 13 requires the use of additional costly filters to eliminate.

Others have suggested the use of relatively costly approaches in an attempt to achieve more uniformity of pump light in the active fiber, lower noise, and higher output than in the above-described single pump structures. For example, *Shaw et al.* (4,674,830) shows a system which utilizes two pumps to supply pump light to two respective WDMs which are connected to opposite ends of the active fiber (see Figure 12 of *Shaw et al.*). In this arrangement, the signal from each pump via its respective WDM propagates and counterpropagates through the active fiber. The signal to be amplified

counterpropagates with the energy from one of the pump sources. This arrangement only achieves quasi-uniform/symmetrical longitudinal pump excitation. Such an arrangement still requires isolators between the WDM and the input and the WDM and the output. The number of components and  
5 consequential cost of the structure is increased, and additional isolators are required to avoid mutual detrimental effects between the two pumps. There is undesirable residual pump light not only at the input, but also at the output due to the counterpropagation of the two pump lights.

With the introduction of a relatively new structure called an optical  
10 circulator, optical fiber amplifier systems have been devised utilizing such circulators.

Such fiber optic circulators are available in the market as a low insertion loss, three or more port, coupling device that utilizes optical isolator technology. Such optical circulators are manufactured by OFR, Inc. of Caldwell,  
15 New Jersey, for example. Such an optical circulator offers insertion losses of each channel at or near 1 dB, which is a considerable improvement over the higher loss 3 dB splitters. Another company manufacturing optic circulators having specified features is JDS Fitel Inc. of Napean, Ontario, Canada. As described in the literature produced by these manufacturers, a three-port optical  
20 circulator isolates the signal introduced at a first port completely from the third port, but transmits the signal to a second port. Any reverse signal introduced into the second port is completely isolated from the first port, but is transmittable to the third port. The manufacturers of these circulators market them as replacements for 3 dB splitters.

25 If one follows the advice of such marketing literature and replaces splitters and isolators in a counterpropagating optical amplifier configuration such as shown in Figure 2, one would replace the WDM 17 isolator 27 of Figure 2 with an optical circulator 31 as shown in Figure 3. The first port of the circulator 31 would receive the pump light 33, which would be output at the



second port 23 to counterpropagate through the active fiber 11 with the input signal  $\lambda_s$ . The amplified input signal 25 exiting active fiber 11 would enter the second port and be transmitted to the third port to exit as the amplified signal at output 39. Even though an optical circuit is utilized, thereby replacing a WDM and isolator at the output, an isolator at the input is still required. There is still undesirable residual pump light at the input 13, and pump excitation in the active fiber is still nonuniform and nonsymmetrical in the longitudinal direction of the active fiber. In short, the structure of Figure 3 using the optic circulator has the same disadvantages as the structure of Figure 2, even though the WDM 17 and isolator 27 have been replaced by the optical circulator 31.

Manufacturers of the fiber optic circulator have suggested use of the optic circulator in a slightly different configuration, as illustrated in Figure 3. In such a configuration, the first port of the circulator receives the input signal  $\lambda_s$  at input 13 to be amplified, which is transmitted to the second port, which is connected to an optical fiber amplifier 47. The input signal 43 is supplied to the optical fiber amplifier 47, which includes a pump source therein and standard copropagation or counterpropagation configuration. As is known in the prior art, input signal  $\lambda_s$  43 is amplified to be signal 49, which is reflected by mirror surface 53. The amplified signal 49 is transmitted from port 2 to port 3 as output signal 55. Use of the optical circulator 31 in the configuration of Figure 3 improves system transmission losses, but still has the disadvantages of residual pump energy at the output at port 3. Pump excitation in the active fiber is still nonuniform and nonsymmetrical in the longitudinal direction. There is relatively low conversion efficiency of the pump light.

More recently, a repeated bidirectional erbium amplifier repeater (BEAR) 10-Gbit/s 240-km fiber transmission experiment was reported by J-M.P. Delavaux et al. of AT&T Bell Laboratory Solid State Technology Center in OTC 96, Santa Jose, February 1996. In this reported experiment, each of two branches of an optical fiber amplifier structure was provided with a pair of active fibers

connected in series by an isolator. Each branch was supplied with pump light from a source which fed through a coupler to separate WDMs. The WDMs were connected so that one active fiber in one of the branches is forward pumped relative to the input signal (copropagating the input signal and the pump light), and the other active fiber in that branch was backward pumped relative to the input signal (counterpropagating the input signal and the pump light). Opposite ends of each branch were connected to a selected port of one of the two optical circulators. In this manner, each circulator inputs a signal to be amplified into one branch, while the same circulator allows an amplified signal from the other branch to be output.

Although the use of the two circulators in this arrangement eliminates the previously-used isolators, the structure first introduces the input signals into the backward pumped active fiber (the pump light and the signal to be amplified are counterpropagating). With the signal to be amplified first counterpropagating relative to the pump light, more noise tends to be introduced into the signal than if the signal were introduced in a copropagating environment. Furthermore, because the pump light propagates in opposite directions in common branches toward the circulator, there is always undesirable residual pump light at each of the output ports. Finally, one must be very careful in selecting optical connectors for use with these circulators, since any signal which is fed back from a connector will be introduced as a signal on the branches and amplified.

Despite the widespread use of optical fiber amplifiers as discussed above in substantial numbers of systems throughout the world, there is still a need for an improved method and apparatus for an optical amplifier which can provide higher gain and lower noise with fewer components. This need is met by the present invention.

### OBJECTS AND SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of this invention to provide an optical fiber amplifier that provides higher gain and lower noise in the output signal;

It is another object of this invention to provide an optical fiber  
5 amplifier that does not have any residual pumping light at the input or output port;

It is yet another object of this invention to provide an optical fiber amplifier that utilizes fewer components;

It is yet another object of this invention to provide an optical fiber  
10 amplifier that does not use a wavelength device multiplexer (WDM) coupler; and

It is still another object of this invention to provide an optical fiber amplifier that does not utilize an optical isolator.

These objects and the general purpose of this invention are obtained by splitting the copropagating pump light and input signal into two parts  
15 and supplying the two parts simultaneously into respective ends of the active fiber causing simultaneous clockwise and counterclockwise propagation. The input signal is supplied through an optical circulator which has three ports; input, output, and bidirectional. The input and output ports of the circulator are isolated from each other. The bidirectional port supplies the input signal to a 3 dB coupler  
20 that also receives the pumping light and splits the copropagating input signal and pump light into two equal parts. The 3 dB coupler combines the amplified signal from each end of the active fiber and supplies it to the bidirectional port of the circulator, which circulates it to the output port. The active fiber may be constructed, or controlled, to maintain polarization of the separate supply signals  
25 counterpropagating through the active fiber, thereby maximizing the amplified signal (via constructive interference) and eliminating any residual pump light (via destructive interference) at the input and output ports of the circulator.

### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

These and other objects and the advantages of the present invention will be readily appreciated and become better understood by reference to the following detailed description when considered in conjunction with the accompanying drawings, in which like reference numerals designate like parts  
5 throughout the figures thereof, and wherein:

Figure 1 is a circuit diagram of a prior art copropagating pump optical fiber amplifier;

Figure 2 is a circuit diagram of a prior art counterpropagating  
10 pump optical fiber amplifier;

Figure 3 is a circuit diagram of a prior art optical fiber amplifier using an optical circulator;

Figure 4 is a block diagram of a prior art optical fiber amplifier configuration using an optical circulator;

Figure 5 is a circuit diagram of a preferred embodiment of an  
15 optical fiber amplifier according to the present invention; and

Figure 6 is a graph of pump light intensity versus length of the active fiber of the optical fiber amplifier of Figure 5.

### DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Referring now to the drawings, the preferred embodiment of the  
20 present invention is shown in Figure 5 as an optical amplifier for amplifying an input signal  $\lambda_s$  provided at input 13 to port 1 of an optical circulator 31. In response to pumping energy supplied by a pump source 63, an amplified signal 61 is circulated to port 3 of circulator 31 as an output.

25 The optical circulator 31 is provided with three ports. The first port, "1," which receives the input signal, is optically coupled to the second port, "2." The second port is optically isolated from the first port so that an amplified signal

input to the second port is not propagated back to the first port. The second port is optically coupled to the third port, "3," to supply the amplified signal coming in to the second port to the third port for output as the amplified output signal 61 of the amplifier. The third port is optically isolated from the first port as well.

5           The preferred embodiment of Figure 5 of the optical fiber amplifier includes a bidirectional 3 dB coupler 59 which is known as a Y coupler or 3 dB splitter. Such 3 dB couplers may be made of standard single mode fiber, or preferably, of polarization maintaining fiber. Both types are available commercially. The common purpose of a 3 dB coupler is to evenly divide an  
10 input signal into two independent fiber channels 74 and 76. The coupler 59 is provided with an input signal 57 to be amplified from port 2 of the optical circulator 31. The coupler 59 also receives, at its input, pump light 65 from pump source 63. The 3 dB coupler has two separate outputs, 74 and 76, each of which receives half of the input signals supplied to the 3 dB coupler 59. The pump light  
15 65 and the input signal 57 to be amplified are supplied to the input of the 3 dB coupler 59 so that they copropagate. Half of the copropagating pump light and input signal 75 is on the first output 74 of the coupler 59. The other half of the copropagating pump light and input signal 73 is on the second output 76 of the coupler 59.

20           An active fiber 67 having a first end 69 and second end 71 with a fiber length between the ends is made from material that tends to amplify the input signal in response to pump light propagating through the fiber. The first and second ends of the active fiber 69, 71 are optically connected to the respective first and second outputs 74, 76 of the 3 dB coupler 59. The 3 dB coupler 59 thus  
25 supplies to both ends of the active fiber 67 half of the input signal and half of the pump light. The active fiber 67 amplifies each half input signal in response to each half pump light to form amplified "half signals" which counterpropagate in the active fiber from one end of the fiber to the other end of the fiber. Both ends 69, 71 of active fiber 67 are both input and output.

The respective counterpropagating amplified half signals 78, 80 are received by the first output/input 74 and second output/input 76 of the 3 dB coupler 59. The coupler 59 optically combines the two amplified half signals to form the amplified signal 61, which is supplied to the second port of circulator 5 31. The circulator 31 provides the signal to the third port as the amplified output 61 of the amplifier.

The pump 63 may be any suitable source of laser light, such as an InGaAsp high powered laser diode, for example, or any other laser which may be selected to pump light at various wavelengths, as desired for the utmost 10 efficiency, depending upon the active fiber 67 that is being utilized.

Amplification of the input signal takes place in the active fiber 67. The fiber may be in the form of a core provided with cladding. Many types of active fiber may be used. A preferred type of active fiber includes the core formed from a codoped glass fiber such as that described in an article entitled 15 "Erbium Fiber Laser Amplifier at 1.55 Microns With Pump at 1.49 Microns and Yb Sensitized Er Oscillator" by E. Snitzer, H. Po, F. Hakimi, R. Tumminelli, and B.C. McCoullum. The particular amount of dopant  $\text{Er}^+$  may be selected according to the amount of amplification desired. Amplification relates to the length of the active fiber used. The higher the  $\text{Er}^+$  concentrations, the shorter the 20 active fiber may be for the same gain. In the preferred embodiment, the active fiber is preferably less than fifty (50) meters long.

Other types of cores formed from different fibers and with other dopant materials may also be used as disclosed in the prior art.

According to the preferred embodiment, the active fiber is 25 preferably made from polarization maintaining (PM) material. Such a fiber is made by LYCOM, in Denmark. The use of the PM characteristic in the active fiber is to obtain constructive (proper) interference of the two equal halves of the amplified input signals into the combined output 61 through the 3 dB coupler 58.

It also contributes to constructive (proper) interference of the two equal halves of

the residual pump light into combined residual pump light 82 through the same 3 dB coupler 59. Thus, the amplified signal 61 is not contaminated by the residual pump light. This may also be accomplished, in the alternative, by a polarization controller which is coupled into the loop of the active fiber 67.

5           The two equal halves of the pump light and input signals 75, 73 on the two outputs 74, 76 of the 3 dB coupler are supplied to the two ends 69, 71, respectively, of the active fiber 67. The two equal halves of the pump light and input signal 75, 73 being supplied to the active fiber 67 are copropagating as they enter their respective ends 69, 71 of the active fiber 67. As these half  
10 copropagating signals traverse the active fiber 67 in opposite directions, the half signals are counterpropagating through the active fiber. This counterpropagation enables the sum (at any point along the length of the active fiber) of the undepleted pump light propagating from a first end of the active fiber and of the undepleted pump light propagating from the second end of the active fiber to  
15 have a significantly greater intensity than if the pump light were only introduced into the first end of the active fiber.

As can be seen in Figure 6, which graphs the pump power from one end  $E_1$  to the other  $E_2$  of the active fiber, the pump light entering at the  $E_1$  end of the fiber shown by curve 81 gradually decreases as it traverses to the other  
20 end. The pump light entering at the second end  $E_2$  of the active fiber 79 gradually decreases until it exits at the first end  $E_1$ . The sum of the undepleted pump light illustrated by curve 83 has a greater amplitude along the length of the entire active fiber at a more constant level than either one of the half pump lights 79, 81 entering at opposite ends of the active fiber. As a result, the signal to be amplified  
25 at each point stimulates greater emission and significantly reduces the amount of noise generated at each point along the length of the fiber as compared to the amount of noise generated by the depleted pump light in the case where only one end is pumped.

This simultaneous introduction of both pump light and the signal to be amplified into each end of the active fiber more uniformly stimulates emission of photons at both ends of the active fiber and along its entire length. This significantly reduces the undesired spontaneous emission of photons at each of these  
5 ends, substantially reducing the noise generated.

Thus, it can be seen that the present invention, besides utilizing a minimum of components, an optical circulator, a 3 dB coupler, a pumping source, and a lasing active fiber, utilizes copropagation of the pump light and the input signal simultaneously with counterpropagation of the two equal halves of the  
10 copropagating input signals to provide an optical fiber amplifier which has the advantages noted. That is, there is uniform excitation along the active fiber producing high gain and low noise and any residual pump light 81 is shunted through pump source 63, eliminating pump energy at the input 13 or output 61, ports 1 and 3 respectively, of circulator 31.

15 Those skilled in the art will appreciate that various adaptations and modifications of the just-described preferred embodiment can be configured without departing from the scope and spirit of the invention. Therefore, it is to be understood that, within the scope of the appended claims, the invention may be practiced other than as specifically described herein.



CLAIMSWhat Is Claimed Is:

- 1                   1.     An optical fiber amplifier for amplifying an input signal,  
2     comprising:  
3                   an active fiber having a first end and a second end, said first end  
4     receiving a first copropagating pump light and input signal at the same time as  
5     said second end receives a second copropagating pump light and input signal,  
6     said first and second copropagating pump light and input signals being  
7     substantially equal and counterpropagating along the length of said active fiber to  
8     amplify the first and second input signals; and  
9                   means for combining the amplified first and second input signals.
- 1                   2.     The optical fiber amplifier of Claim 1 wherein said  
2     combining means comprises an optical splitter.
- 1                   3.     The optical fiber amplifier of Claim 2 wherein said optical  
2     splitter receives copropagating pump light and input signals and splits each into  
3     two separate optical paths, each path containing one-half of the copropagating  
4     pump light and input signal.
- 1                   4.     The optical fiber amplifier of Claim 3 further comprising an  
2     optical circulator having a first port, a second port, and a third port, said first port  
3     connected for receiving said input signal, said second port connected to said  
4     optical splitter for supplying said input signal to said optical splitter, said third  
5     port connected to output said amplified first and second input signals.

1                   5.     A method for amplifying an optical input signal, comprising  
2     the steps:  
3                   copropagating the input signal with pump light;  
4                   splitting the copropagating input signal and pump light into first  
5     and second separate optical paths, each path carrying a portion of the input signal  
6     and pump light;  
7                   counterpropagating the input signal and pump light from said first  
8     path with the input signal and pump light from said second path through an active  
9     fiber to amplify the input signals from said first and second paths; and  
10                  combining the amplified input signals from said first and second  
11     paths.

1                   6.     The method of Claim 5 wherein said splitting step  
2     comprises splitting said copropagating input signal and pump light into two equal  
3     halves.

1                   7.     An optical fiber amplifier for amplifying a signal,  
2     comprising:  
3                   a source of pump light;  
4                   an optical circulator having a first port optically connected to  
5     receive said signal, said circulator having a second port and an amplified signal  
6     output port;  
7                   an optical splitter optically connected to said second port to receive  
8     said signal and being optically connected to said source to receive said pump  
9     light, said splitter having first and second output ports, each of which outputs half  
10    of said signal and half of said pump light; and  
11                  an active fiber having opposite ends, one of said opposite ends  
12    being optically connected to said first output port of said splitter, the other of said  
13    opposite ends being optically connected to said second output port of said splitter,

-15-

14 said active fiber being responsive to the respective halves of said pump light and  
15 said signal for amplifying said half signal;  
16 said output ports of said splitter receiving said amplified half  
17 signals, said splitter optically combining said amplified half signals to form an  
18 amplified combined signal at said second port of said circulator;  
19 said circulator propagating said amplified combined signal to said  
20 third port.

1 8. An optical fiber amplifier for amplifying a signal,  
2 comprising:  
3 an optical circulator having a first port receptive to said signal and  
4 optically connected to a second port to supply said signal thereto, said first port  
5 being optically isolated from a third port, said second port being optically isolated  
6 from said first port so that no reverse signal that is input to said second port is  
7 propagated to said first port, said second port being optically connected to said  
8 third port to supply to said third port a reverse amplified signal input that is input  
9 to said second port, said third port being optically isolated from said first port;  
10 a source of pump light;  
11 an active fiber having a first end, a second end, and a length  
12 between said ends;  
13 an optical 50/50 splitter having an input port optically connected to  
14 said second port to receive said signal received by said first port, said splitter  
15 being optically connected to said source to also receive said pump light, said  
16 splitter having first and second outputs, each of which outputs half of said signal  
17 and half of said pump light;  
18 said first end of said active fiber being optically connected to said  
19 first output of said splitter, said second end of said active fiber being optically  
20 connected to said second output of said splitter, said length of said active fiber  
21 being responsive to said half of said pump light and said half of said signal from

22 each of said first and second ends of said active fiber for amplifying each of said  
23 half signals;  
24 said outputs of said splitter receiving said amplified half signals,  
25 said input port of said splitter optically connecting said amplified half signals to  
26 said second port of said circulator as said reverse amplified signal;  
27 said circulator propagating said reverse amplified signal from said  
28 second port to said third port.

1 9. An amplifier for amplifying an input signal propagated on  
2 an optical input fiber, comprising:  
3 an optical circulator having a first port optically connected to said  
4 optical input fiber to receive said input signal, said first port being optically  
5 connected to a second port to supply said input signal thereto, said first port being  
6 optically isolated from a third port, said second port being optically isolated from  
7 said first port so that an amplified signal that is input to said second port is not  
8 propagated to said first port, said second port being optically connected to said  
9 third port to supply to said third port said amplified signal that is input to said  
10 second port for output from said amplifier, said third port being optically isolated  
11 from said first port;  
12 a source of pump light;  
13 an active fiber having a first end, a second end, and a length  
14 between said ends, said length of said active fiber being made from a material  
15 capable of amplifying said input signal in response to said pump signal;  
16 an optical 50/50 splitter having an input port optically connected to  
17 said second port, said splitter being optically connected to said source, said  
18 splitter having first and second outputs each of which outputs half of said input  
19 signal and half of said pump light; and  
20 said first end of said active fiber being optically connected to said  
21 first output of said splitter and said second end of said active fiber being optically  
22 connected to said second output of said splitter to receive counterpropagating

23 halves of said pump light and halves of said input signal from respective ones of  
24 said first and second ends of said active fiber, said halves of said input signal  
25 being amplified by said length of said active fiber;  
26                   said first and second outputs of said splitter receiving respective  
27 ones of said amplified half signals, said splitter optically combining said  
28 amplified half signals as an amplified signal supplied from said input port to said  
29 second port of said circulator;  
30                   said circulator propagating said amplified signal from said second  
31 port to said third port.

1                   10. An amplifier for amplifying an input signal in response to a  
2 pump signal, comprising:  
3                   a source of said pump signal;  
4                   an active fiber having a first end, a second end, and a length  
5 between said ends, said length of said active fiber being made from material that  
6 amplifies said input signal in response to said pump signal;  
7                   an optical 50/50 splitter having an input port, said splitter being  
8 optically connected to said source, said splitter having first and second outputs,  
9 each of which outputs half of said input signal and half of said pump light;  
10                  said first end of said active fiber being optically connected to said  
11 first output of said splitter and said second end of said active fiber being optically  
12 connected to said second output of said splitter to receive counterpropagating  
13 halves of said pump light and halves of said input signal from respective ones of  
14 said first and second ends of said active fiber, said counterpropagating halves of  
15 said input signal being amplified by said length of said active fiber;  
16                  an optical circulator having first, second and third ports; said first  
17 port receptive to said input signal, said first port optically connected to said  
18 second port to supply said input signal thereto, said first port being optically  
19 isolated from said third port, said second port being optically isolated from said  
20 first port so that a signal input to said second port is not propagated to said first

21 port, said second port being optically connected to said third port to supply an  
22 amplified signal input to said second port to said third port for output from said  
23 amplifier, said third port being optically isolated from said first port;  
24 a source of pump light;  
25 said first and second outputs of said splitter receiving respective  
26 ones of said amplified half signals, said splitter optically combining said  
27 amplified half signals to form an amplified signal supplied from said input port to  
28 said second port of said circulator;  
29 said circulator propagating said amplified signal from said second  
30 port to said third port.

1 11. An amplifier for amplifying an input signal in response to a  
2 pump signal to form an amplified signal, comprising:  
3 an optical circulator having first, second and third ports;  
4 said first port being receptive to said input signal, said first  
5 port being optically connected to said second port, said first port  
6 being optically isolated from said third port, said second port being optically  
7 isolated from said first port so that an amplified signal input to said second port is  
8 not propagated to said first port, said second port being optically connected to  
9 said third port to supply said amplified signal from said second port to said third  
10 port for output from said amplifier, said third port being optically isolated from  
11 said first port;  
12 an optical 50/50 splitter having a pump signal port to receive said  
13 pump signal, said splitter having an input signal port to receive said input signal,  
14 said splitter having first and second output ports each of which outputs half of  
15 said input signal and half of said pump light; and  
16 an active fiber having a first end, a second end and a length  
17 between said ends, said length of said active fiber being made from material that  
18 amplifies said input signal in response to said pump signal, said first and second  
19 ends of said active fiber being optically connected to said respective first and

20 second output ports to supply to opposite ends of said length of said active fiber  
21 said half of said input signal and said half of said pump light, said active fiber  
22 amplifying each said half input signal in response to each said half pump signal  
23 to form amplified half signals oppositely propagating in said active fiber from  
24 one said output port to said other output port;

25 said first and second outputs of said splitter receiving respective  
26 ones of said oppositely propagating amplified half signals, said splitter optically  
27 combining said amplified half signals to form an amplified signal supplied to said  
28 second port of said circulator;

29 said circulator propagating said amplified signal from said second  
30 port to said third port.

1 12. A method of amplifying an input signal in response to pump  
2 light to form an amplified output signal, comprising the steps of:

3 providing an optical circulator having first, second and third ports;  
4 said first port being receptive to said input signal, said first port being optically  
5 connected to said second port, said first port being optically isolated from said  
6 third port, said second port being optically isolated from said first port so that said  
7 amplified signal input to said second port is not propagated to said first port, said  
8 second port being optically connected to said third port to supply said amplified  
9 signal from said second port to said third port for output from said amplifier, said  
10 third port being optically isolated from said first port;

11 connecting said first port of said optical circulator to said input  
12 signal to output said input signal from said second port;

13 splitting said pump light and said input signal from said second  
14 port to output two separate supply signals, each of said supply signals including  
15 half of said pump light and half of said input signal;

16 counterpropagating said separate supply signals through an active  
17 optical amplifier fiber to generate two half amplified signals at opposite ends of  
18 said active fiber;

19 combining said two half amplified signals from said ends to form  
20 said amplified signal; and  
21 applying said amplified signal to said second port of said optical  
22 circulator to circulate said amplified signal to said third port for output as said  
23 amplified output signal.



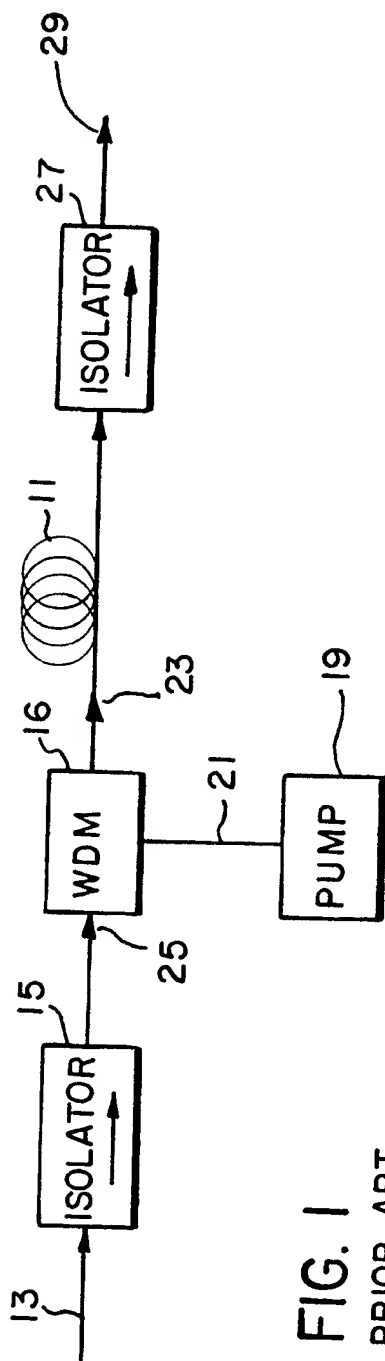


FIG. 1  
PRIOR ART

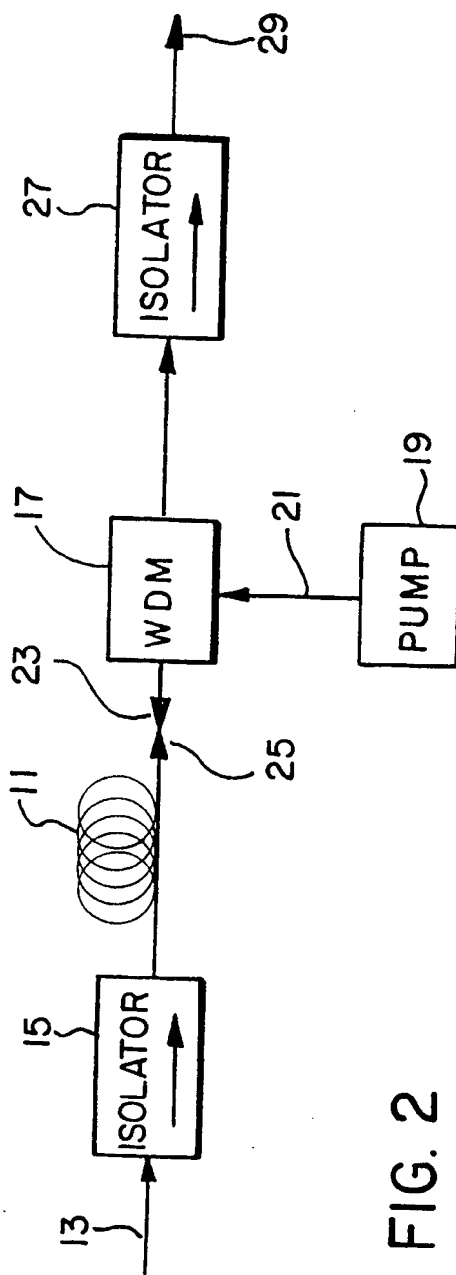


FIG. 2  
PRIOR ART

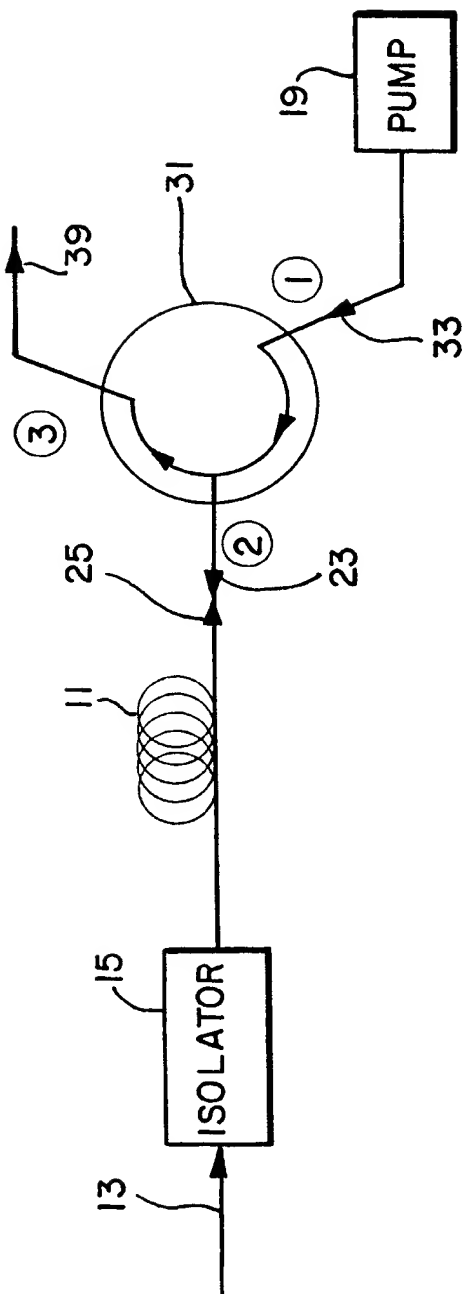


FIG. 3  
PRIOR ART

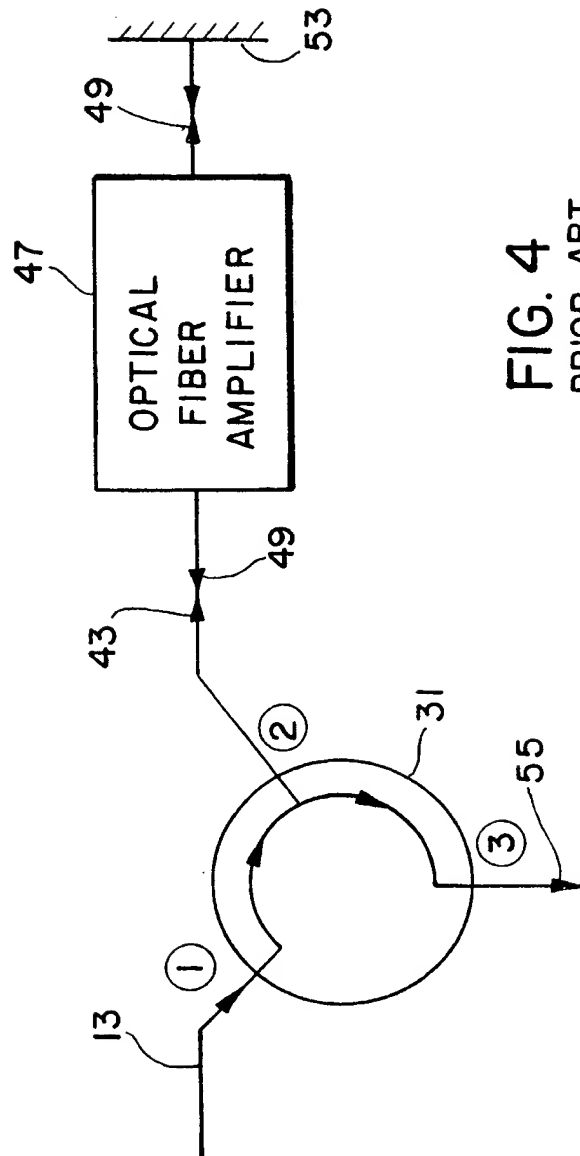
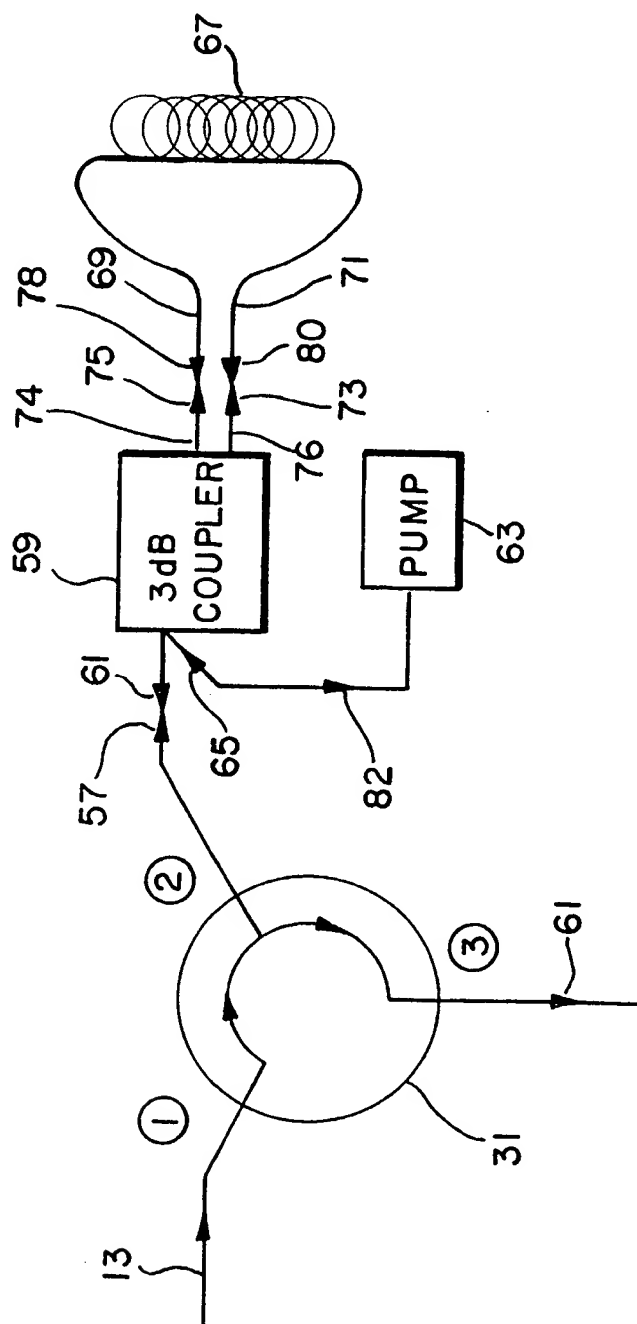


FIG. 4  
PRIOR ART



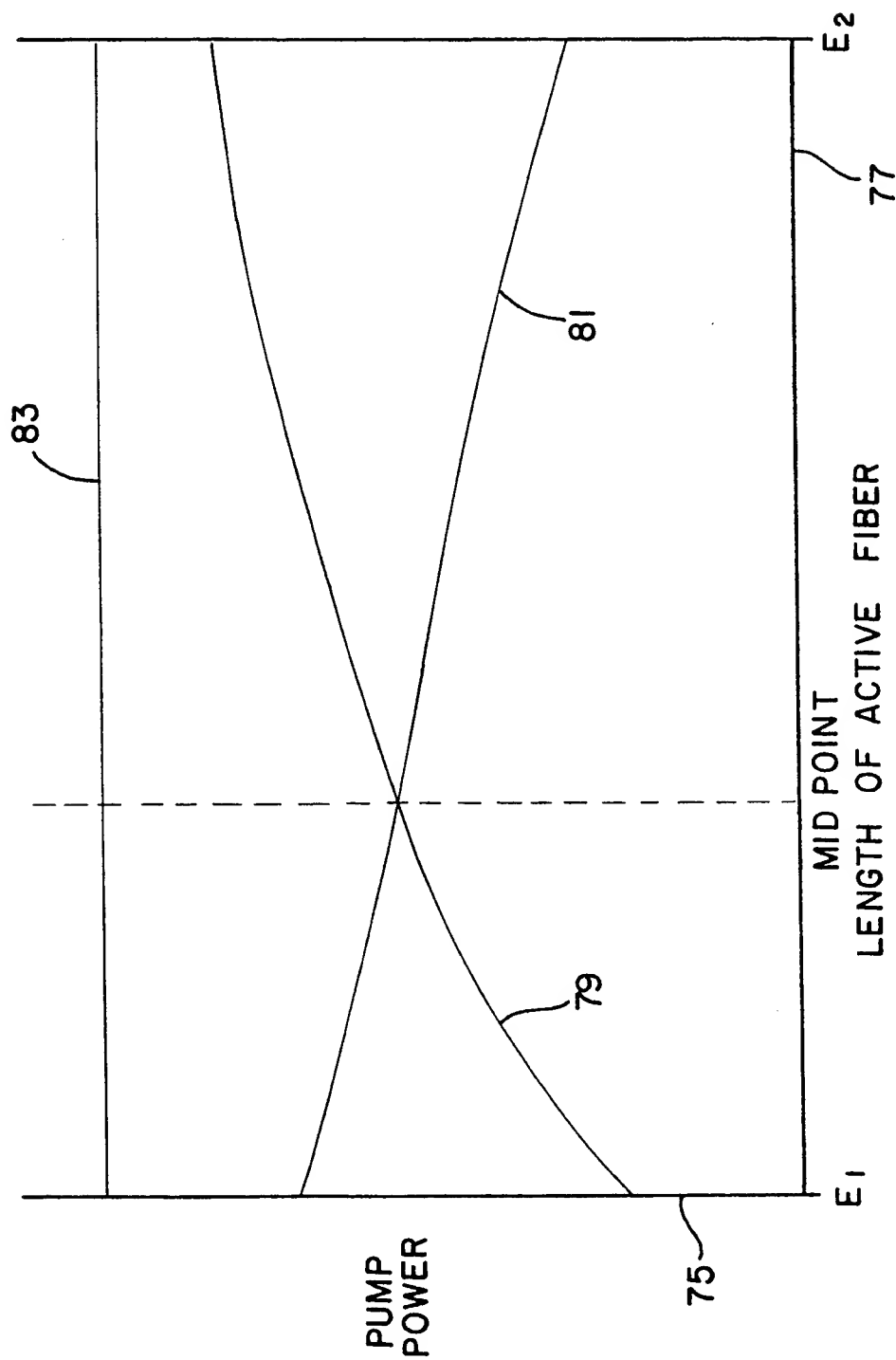


FIG. 6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
US 98/00535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 H01S3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01S

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 566 236 A (UNIV SOUTHAMPTON) 20 October 1993 see figure 2	1-12
A	EP 0 729 207 A (AT & T CORP) 28 August 1996 see figure 1	1
A	EP 0 641 051 A (AT & T CORP) 1 March 1995 see figure 2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 1998

Date of mailing of the international search report

26/05/1998

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Galanti, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

al Application No  
PCT/US 98/00535

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0566236	A	20-10-1993	GB 2265751 A	06-10-1993
			CA 2092146 A	24-09-1993
			US 5526175 A	11-06-1996
EP 0729207	A	28-08-1996	JP 8255943 A	01-10-1996
EP 0641051	A	01-03-1995	US 5392153 A	21-02-1995
			DE 69400790 D	28-11-1996
			DE 69400790 T	15-05-1997
			JP 7199245 A	04-08-1995

**PCT**ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> C08L 63/00, C09D 163/00, C08L 83/00, 83/04, H01B 3/40		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/34388</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. Juni 2000 (15.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/09240		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 29. November 1999 (29.11.99)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 2441/98 9. Dezember 1998 (09.12.98) CH			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
<b>(72) Erfinder; und</b>		<b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.	
<b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BEISELE, Christian [CH/DE]; Lindenweg 36, D-79424 Auggen (DE). KAINMÜLLER, Thomas [AT/DE]; Schauinslandstrasse 2, D-79576 Weil am Rhein (DE). TANG, Qian [CN/CH]; Stallrain 1, CH-4104 Oberwil (CH).			
<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
<b>(54) Title:</b> HYDROPHOBIC EPOXIDE RESIN SYSTEM			
<b>(54) Bezeichnung:</b> HYDROPHOBES EPOXIDHARZSYSTEM			
<b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a composition containing (a) an epoxide resin, (b) an OH-terminated polysiloxane, (c) a cyclic polysiloxane and (d) a non-ionic, fluoroaliphatic surface-active reagent. The composition has excellent hydrophobicity properties and can be used as an electrical insulation material.			
<b>(57) Zusammenfassung</b>  Eine Zusammensetzung, enthaltend (a) ein Epoxidharz, (b) ein OH-terminiertes Polysiloxan, (c) ein cyclisches Polysiloxan und (d) ein nichtionisches, fluoraliphatisches oberflächenaktives Reagenz, weist exzellente Hydrophobie-Eigenschaften auf und kann als elektrisches Isolationsmaterial eingesetzt werden.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



### Hydrophobes Epoxidharzsystem

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend ein Epoxidharz, verschiedene Polysiloxane und fluorierte Verbindungen, vernetzte Produkte erhältlich durch Härtung einer solchen Zusammensetzung sowie die Verwendung dieser Zusammensetzung als elektrisches Isolationsmaterial.

Epoxidharze werden wegen ihrer guten mechanischen Eigenschaften und ihres hohen spezifischen Widerstands häufig als elektrisches Isoliermaterial verwendet. Für Anwendungen im Freien sind cycloaliphatische Epoxidharze wegen ihrer hohen Witterungsbeständigkeit besonders geeignet. Dabei tritt jedoch vor allem in niederschlagsreichen Regionen mit hoher Luftverschmutzung das Problem auf, dass sich auf der Oberfläche des Isolators eine leitfähige Schmutz/Wasser-Schicht ausbilden kann, was zu Ableitströmen und Lichtbögen führt und eine Schädigung des Isolators bis zum Totalausfall zur Folge haben kann. Auch bei wenig verschmutzten Isolatoren auf Epoxidbasis kann es zum Anstieg der Oberflächenleitfähigkeit kommen, wenn die Oberfläche im Lauf der Zeit durch Verwitterung erodiert und das Wasser solch eine angeraute Schicht besser benetzen kann.

Wie im US-Patent 3,926,885 offenbart, können Epoxidharzen hydrophobe Eigenschaften verliehen werden durch den Zusatz von Polysiloxan/Polyether-Copolymeren und OH-terminierten Polysiloxanen. Allerdings ist die Haftung dieses Materials auf Metall nicht für alle Anwendungen ausreichend.

In der JP-A 2-305454 werden Epoxidharzmischungen mit hoher Feuchtigkeitsstabilität beschrieben, die neben einem Epoxynovolak und einem Phenolharz geringe Mengen eines cyclischen Dimethylsiloxans enthalten. Zwar wird in diesen Zusammensetzungen die durch Bindung von Wasser an der Oberfläche verursachte Korrosion weitgehend verhindert, ein für die Verwendung als Isolator ausreichender Hydrophobie-Effekt wird jedoch mit solchen Systemen nicht erzielt.

In der WO98/32138 wird ein als elektrisches Isolationsmaterial geeignetes Harzsystem beschrieben, basierend auf härtbaren Mischungen von Epoxidharzen und speziellen, endständige Glycidylgruppen aufweisende, Silikonoligomeren. Durch die Härtung werden die Silikonoligomere zu Teilen der sich bildenden, vernetzten, Struktur, wodurch bekannte Eigenschaften von Silikonen, wie Hydrophobie und gute Bewitterungsbeständigkeit, auf das

gehärtete Material übertragen werden können. Nachteilig ist die Verwendung von teuren kommerziell erhältlichen Silikonoligomeren und ein schlechter Hydrophobie-Transfer-Effekt.

Es wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen enthaltend ein Epoxidharz, mindestens zwei spezifische Polysiloxane und ein nichtionisches, fluoraliphatisches oberflächenaktives Reagenz lagerstabile Emulsionen ergeben können, die im ausgehärteten Zustand einen ausgeprägten Hydrophobie-Transfer-Effekt und Recoveryeffekt aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend

- (a) ein Epoxidharz,
- (b) ein OH-terminiertes Polysiloxan,
- (c) ein cyclisches Polysiloxan und
- (d) ein nichtionisches, fluoraliphatisches oberflächenaktives Reagenz.

Die Mengen der Komponenten (a) bis (c) können in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in weiten Bereichen variieren.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend,

bezogen auf die Gesamtzusammensetzung (a), (b), (c) und (d),

77,0 bis 97,99 Gew.-%, insbesondere 86,0 bis 96,95 Gew.-%, der Komponente (a), 1,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-%, der Komponente (b), 1,0 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 5,0 Gew.-%, der Komponente (c) und 0,01 bis 3,0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 3,0 Gew.-%, der Komponente (d), wobei die Summe der Komponenten (a), (b), (c) und (d) 100 Gew.-% beträgt.

Als Komponente (a) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen sich alle Typen von Epoxiden, die mindestens eine Glycidyl- oder  $\beta$ -Methylglycidylgruppe, eine lineare Alkylenoxidgruppe oder eine Cycloalkylenoxidgruppe enthalten.

Beispiele für geeignete Epoxidharze sind Polyglycidyl- und Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)ether, die durch Umsetzung einer mindestens zwei freie alkoholische und/oder phenolische Hydroxylgruppen pro Molekül enthaltenden Verbindung mit Epichlorhydrin oder  $\beta$ -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder auch in Gegenwart eines sauren Katalysators mit nachfolgender Alkalibehandlung, erhältlich sind.

Geeignete Ausgangsverbindungen zur Herstellung solcher Glycidyl- oder  $\beta$ -Methylglycidyl-ether sind zum Beispiel acyclische Alkohole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und höhere

Poly(oxyethylen)glykole, Propan-1,2-diol und Poly(oxypropylen)glykole, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly(oxytetramethylen)glykole, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbit, cycloaliphatische Alkohole wie Resorcit, Chinit, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und 1,1-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexen-3 und Alkohole mit aromatischen Kernen, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin und p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan.

Weitere geeignete Dihydroxyverbindungen zur Herstellung von Glycidyl- oder  $\beta$ -Methylglycidylethern sind einkernige Phenole, wie Resorcin und Hydrochinon, mehrkernige Phenole, wie Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake, beispielsweise Phenol- und Kresolnovolake.

Polyglycidyl- und Poly( $\beta$ -methylglycidyl)-ester sind erhältlich durch Umsetzung einer zwei oder mehr Carbonsäuregruppen pro Molekül enthaltenden Verbindung mit Epichlorhydrin, Glycerindichlorhydrin oder  $\beta$ -Methylepichlorhydrin in Gegenwart von Alkali. Solche Polyglycidylester können sich von aliphatischen Polycarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder dimerisierter oder trimerisierter Linolsäure, von cycloaliphatischen Polycarbonsäuren, wie Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und 4-Methylhexahydrophthalsäure, und von aromatischen Polycarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, ableiten.

Weitere als Komponente (a) geeignete Epoxide sind Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, wie beispielsweise die Produkte, die erhältlich sind durch Dehydrochlorierung der Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit mindestens zwei Aminowasserstoffatome enthaltenden Aminen, wie Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan und Bis-(4-methyl-aminophenyl)-methan. Dazu zählen auch Triglycidylisocyanurat sowie N,N'-Diglycidyl-derivate von cyclischen Alkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff und 1,3-Propylenharnstoff und Hydantoinen, wie 5,5-Dimethylhydantoin.

Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, wie zum Beispiel die Di-S-glycidyl-derivate von Dithiolen, wie Ethan-1,2-dithiol und Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether, sind ebenfalls geeignet.

Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen als Komponente (a) ein cycloaliphatisches Epoxidharz oder ein Epoxidierungsprodukt eines natürlichen ungesättigten Öls oder eines Derivates davon.

Der Begriff "cycloaliphatisches Epoxidharz" steht im Rahmen dieser Erfindung für sämtliche Epoxidharze mit cycloaliphatischen Struktureinheiten, d.h. er umfasst sowohl cycloaliphatische Glycidylverbindungen und  $\beta$ -Methylglycidylverbindungen als auch Epoxidharze auf Basis von Cycloalkylenoxiden.

Geeignete cycloaliphatische Glycidylverbindungen und  $\beta$ -Methylglycidylverbindungen sind die Glycidylester und  $\beta$ -Methylglycidylester von cycloaliphatischen Polycarbonsäuren wie Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 3-Methylhexahydrophthalsäure und 4-Methylhexahydrophthalsäure.

Weitere geeignete cycloaliphatische Epoxidharze sind die Diglycidylether und  $\beta$ -Methylglycidylether von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,2-Dihydroxycyclohexan, 1,3-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,1-Bis(hydroxymethyl)cyclohex-3-en, Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan und Bis(4-hydroxycyclohexyl)sulfon.

Beispiele für Epoxidharze mit Cycloalkylenoxid-Strukturen sind Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ethan, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-6'-methylcyclohexancarboxylat, Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat und Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat.

Bevorzugte cycloaliphatische Epoxidharze sind Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan-diglycidylether, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propandiglycidylether, Tetrahydrophthalsäure-diglycidylester, 4-Methyltetrahydrophthalsäurediglycidylester, 4-Methylhexahydrophthalsäurediglycidylester, und insbesondere Hexahydrophthalsäurediglycidylester und 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Als Komponente (a) lassen sich in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zudem Epoxidierungsprodukte von ungesättigten Fettsäureestern einsetzen. Vorzugsweise werden epoxidhaltige Verbindungen eingesetzt, die sich von Mono- und Polyfettsäuren mit 12 bis 22

C-Atomen und einer Iodzahl zwischen 30 und 400 ableiten, wie zum Beispiel Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Gadoleinsäure, Erukasäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaidinsäure, Likansäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure. Geeignet sind beispielsweise die Epoxidierungsprodukte von Sojaöl, Leinöl, Perillaöl, Tungöl, Oiticiaöl, Safloröl, Mohnöl, Hanföl, Baumwollsamensöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, mehrfach ungesättigte Triglyceride, Triglyceride aus Euphorbia-Gewächsen, Erdnussöl, Olivenöl, Olivenkernöl, Mandelöl, Kapoköl, Haselnussöl, Aprikosenkernöl, Bucheckernöl, Lupinenöl, Maisöl, Sesamöl, Traubenkernöl, Lallelantiaöl, Ricinusöl, Heringöl, Sardinienöl, Menhadenöl, Walöl, Tallöl und davon abgeleitete Derivate. Weiterhin sind auch höher ungesättigte Derivate geeignet, die durch nachträgliche Dehydrierungsreaktionen dieser Öle erhalten werden können.

Die olefinischen Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäurereste der oben angegebenen Verbindungen lassen sich nach bekannten Methoden epoxidieren, beispielsweise durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, einem Alkylhydroperoxid oder einer Persäure, wie zum Beispiel Perameisensäure oder Peressigsäure.

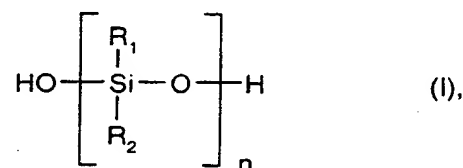
Im Rahmen der Erfindung können sowohl die vollständig epoxidierten Öle als auch die partiell epoxidierten Derivate, die noch freie Doppelbindungen enthalten, als Komponente (a) verwendet werden.

Besonders bevorzugt als Komponente (a) sind epoxidiertes Sojaöl und epoxidiertes Leinöl.

Die OH-terminierten Polysiloxane gemäss Komponente (b) können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Hydrolyse der entsprechenden Organochlorsilane und anschliessende Polykondensation der Silanole. Hierbei entstehen in der Regel Polysiloxangemische mit Molekularmassen von 1'000-150'000 g/mol. Eine Reihe solcher OH-terminierten Polysiloxane sind im Handel erhältlich.

In den erfindungsgemässen Zusammensetzungen werden bevorzugt flüssige Polysiloxane verwendet.

Vorzugsweise wird ein Polysiloxan der Formel I eingesetzt



worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -Aryl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ -Aralkyl bedeuten und  $n$  für einen Durchschnittswert von 3 bis 60, insbesondere von 4 bis 20 steht. Alkyl umfaßt beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl,  $n$ -Propyl,  $n$ -Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylgruppen.

Aryl als  $\text{R}_1$  oder  $\text{R}_2$  enthält bevorzugt 6 bis 14 C-Atome. Es kann sich dabei beispielsweise um Phenyl, Toly, Pentalinyl, Indenyl, Naphtyl, Azulinyl und Anthryl handeln.

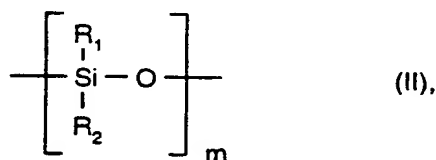
Aralkyl als  $\text{R}_1$  oder  $\text{R}_2$  enthält bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und besonders bevorzugt 7 bis 10 C-Atome. Es kann sich zum Beispiel um Benzyl, Phenylethyl, 3-Phenylpropyl,  $\alpha$ -Methylbenzyl, 4-Phenylbutyl oder  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl handeln.

Besonders bevorzugt sind Polysiloxane der Formel I, worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

Insbesondere bevorzugt als Komponente (b) sind Polysiloxane der Formel I, worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  für Methyl stehen und  $n = 4$  bis 20.

Die cyclischen Polysiloxane gemäss Komponente (c) sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Vorzugsweise wird als Komponente (c) ein cyclisches Polysiloxan der Formel II eingesetzt



worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -Aryl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ -Aralkyl bedeuten und  $m$  eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist.

Alkyl, Aryl und Aralkyl in Formel (II) haben die gleiche Ausdeutung wie diejenigen der entsprechenden Gruppen gemäss Formel (I).

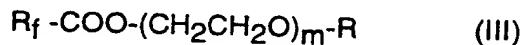
Bevorzugt als Komponente (c) sind cyclische Polysiloxane der Formel II, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten und  $m$  eine ganze Zahl von 3 bis 8 ist.

Ganz besonders bevorzugt bedeuten  $R_1$  und  $R_2$  Methyl und  $m$  eine ganze Zahl von 6 bis 8. Wie es in J. Am. Chem. Soc. 68, 358 (1946) beschrieben wird, können solche cyclischen Polysiloxane aus dem Produktgemisch isoliert werden, das bei der Hydrolyse der entsprechenden Dialkyl-, Diaryl bzw. Diaralkyldichlorsilane entsteht.

Besonders bevorzugt als Komponente (c) sind die im Handel erhältlichen Verbindungen Octamethylcyclotetrasiloxan ( $m = 4$ ), Decamethylcyclopentasiloxan ( $m = 5$ ) und insbesondere Dodecamethylcyclohexasiloxan ( $m = 6$ ) als auch Hydrolysate von Dimethyldichlorsilan, insbesondere undestillierte Hydrolysate, da diese höhere Anteile an cyclischen Polysiloxanen mit der bevorzugten Ringgrösse  $m = 6$  bis 8 aufweisen, also neben Dodecamethylcyclohexasiloxan auch Tetradecamethylcycloheptasiloxan ( $m = 7$ ) und Hexadecamethylcyclooctasiloxan ( $m = 8$ ).

Als oberflächenaktives Reagenz in Form der Komponente (d) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich Derivate nichtionischer, perfluorierter Polyalkylene, wie perfluorierte Polyoxyalkylene. Bevorzugt sind Verbindungen einer Kombination aus einer perfluorierten aliphatischen Alkyleinheit  $R_f$  mit einer Kohlenwasserstoffeinheit  $R$ , bei der letztere wenigstens eine, bevorzugt sauerstoffhaltige, mono- oder divalente polare funktionelle Gruppe enthält, wie z.B.  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR$ ,  $-COO-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-$ .

Geeignete Verbindungen sind alkoxylierte, speziell ethoxylierte, perfluorierte Fettsäurederivate wie beispielsweise:



oder



wobei  $m = 1$  bis 200,  $R_f$  ein lineares oder verzweigtes perfluoriertes Alkyl mit 2 bis 22 C-Atomen und  $R = H$ ,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $R_f$  bedeutet.

Vorzugsweise werden Verbindungen der Formeln (III) oder (IV) verwendet, bei denen die Molmasse entsprechend der theoretischen Summenformel nur 200 bis 10000, insbesondere 300 bis 8000, beträgt.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise  $F_3C-(CF_2)_5-(CH_2CH_2O)-H$  = 1,1,2,2-Tetrahydroperfluorooctanol (entsprechend der Formel (IV), wobei  $R_f$  = Perfluoriertes n-Hexyl,  $m = 1$  und  $R = H$  bedeutet) oder  $R_f-COO-(CH_2CH_2O)_m-R$ , wobei  $R_f$  ein lineares perfluoriertes Alkyl mit 16-18 C-Atomen,  $m = 110-130$  und  $R = H$  bedeutet.

Diese Verbindungen sind teilweise von mehreren Anbietern im Handel erhältlich, z.B. als ZONYL® Fluorochemical Intermediates (DuPont), z.B. ZONYL® BA-L und BA Fluoroalcohols, oder FLUORAD® Fluorosurfactants (3M), z.B. FLUORAD® FC-431. Weitere erfindungsgemäss einsetzbare oberflächenaktive Verbindungen sind den technischen Bulletins der genannten Hersteller zu entnehmen, zum Beispiel "Technical Information" 233592B (1/94) über ZONYL® Fluorochemical Intermediates (DuPont)."

Es können jeweils eine oder mehrere Verbindungen der Komponenten (a) bis (d) in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können im Prinzip durch kationische Polymerisation des Epoxidharzsystems mit einem Initiatorsystem oder mit allen üblichen Epoxidhärtern gehärtet werden. Vorzugsweise werden jedoch Anhydridhärter verwendet.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher eine Zusammensetzung enthaltend die oben angegebenen Komponenten (a) bis (d) und zusätzlich als Komponente (e) ein Polycarbonsäureanhydrid.

Dabei kann es sich um lineare aliphatische polymere Anhydride, wie beispielsweise Polysebacinsäurepolyanhydrid oder Polyazelaensäurepolyanhydrid, oder cyclische Carbonsäureanhydride handeln.

Cyclische Carbonsäureanhydride sind besonders bevorzugt.

Beispiele für cyclische Carbonsäureanhydride sind:

Bernsteinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, alkenyl-substituierte Bernsteinsäureanhydride, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Tricarallylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydridaddukt an Cyclopentadien oder



Methylcyclopentadien, Linolsäureaddukt an Maleinsäureanhydrid, alkylierte Endoalkylentetrahydrophthalsäureanhydride, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid, wobei von den beiden letzteren die Isomerengemische besonders geeignet sind. Besonders bevorzugt sind Hexahydrophthalsäureanhydrid und Methylhexahydrophthalsäureanhydrid.

Weitere Beispiele für cyclische Carbonsäureanhydride sind aromatische Anhydride, wie beispielsweise Pyromellitsäuredianhydrid, Trimellitsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid.

Auch chlorierte oder bromierte Anhydride, wie z.B. Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Dichlormaleinsäureanhydrid und Chlorendic-Anhydrid, können eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können gegebenenfalls zusätzlich einen Härungsbeschleuniger (f) enthalten. Geeignete Beschleuniger sind dem Fachmann bekannt. Als Beispiele seien genannt:

Komplexe von Aminen, besonders tertiären Aminen, mit Bortrichlorid oder Bortrifluorid; tertiäre Amine, wie Benzyltrimethylamin;  
Harnstoffderivate, wie N-4-Chlorphenyl-N',N'-dimethylharnstoff (Monuron);  
gegebenenfalls substituierte Imidazole, wie Imidazol oder 2-Phenylimidazol.

Bevorzugte Beschleuniger sind tertiäre Amine, insbesondere Benzyltrimethylamin, und Imidazole (z.B. 1-Methylimidazol) für die o.g. Zusammensetzungen, die epoxidierte Öle enthalten.

Die Komponenten (e) und (f) werden in den üblichen wirksamen, d.h. für die Härtung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen ausreichenden, Mengen eingesetzt. Das Verhältnis der Komponenten (a) und (e) und gegebenenfalls (f) hängt von der Art der verwendeten Verbindungen, der erforderlichen Härtungsgeschwindigkeit und von den im Endprodukt gewünschten Eigenschaften ab und kann vom Fachmann leicht ermittelt werden. Im allgemeinen werden 0,4 bis 1,6, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Äquivalente Anhydridgruppen pro Epoxidäquivalent eingesetzt.

Das Harzgemisch (a) bis (d) und die Härterkomponente (e), gegebenenfalls zusammen mit dem Beschleuniger (f), werden im allgemeinen getrennt gelagert und erst kurz vor der Applikation gemischt. Wenn das Harzgemisch (a) bis (d) vor der Härtung zwischengelagert werden soll, bedarf das Harzgemisch (a) bis (d) zusätzlicher Hilfsmittel als optionale Komponente (g), um das eine Emulsion bildende Gemisch lagerfähig halten zu können. Als derartige stabilisierende Hilfsmittel können sowohl Emulgatoren (oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen) als auch Verdickungsmittel (beispielsweise Kieselsäuren, Bentonite, Dibenzylidensorbitol usw.) eingesetzt werden. Diese und deren Verwendung sind dem Fachmann wohlbekannt.

Von den genannten Hilfsmitteln wird bevorzugt hochdisperse Kieselsäure verwendet. Besonders eignen sich hochdisperse, hydrophile, unbehandelte Kieselsäuren. Diese sind im Handel z.B. als Aerosil® erhältlich. Die effektiven Mengen an Kieselsäure liegen im Bereich von 0,01 bis 3,5, vorzugsweise von 0,05 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (a) bis (d) und die mittlere Grösse der Primärteilchen beträgt zweckmässig etwa 12 nm.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch lagerstabile Zusammensetzungen, erhältlich durch Zugabe stabilisierender Hilfsmittel wie Emulgatoren als auch Verdickungsmitteln. Anstelle der Härterkomponente (e), gegebenenfalls zusammen mit einem Beschleuniger (f), kann das Harzgemisch (a) bis (d) als Komponente (e) ein Initiatorsystem für die kationische Polymerisation des Epoxidharzes enthalten.

Als Initiatorsystem für die kationische Polymerisation der Epoxidharze verwendet man beispielsweise thermisch aktivierbare Initiatoren, wie thermisch aktivierbare Oniumsalze, Oxoniumsalze, Jodoniumsalze, Sulfoniumsalze, Phosphoniumsalze oder quartäre Ammoniumsalze, die keine nucleophile Anionen enthalten. Solche Initiatoren und deren Anwendung sind bekannt. Beispielsweise werden im US-Patent 4,336,363, in der EP-A-0 379 464 oder in der EP-A-0580 552 spezifische Sulfoniumsalze als Härtungsmittel für Epoxidharze offenbart. Im US-Patent 4,058,401 werden neben bestimmten Sulfoniumsalzen auch die entsprechenden Salze des Tellurs und Selens beschrieben.

Quaternäre Ammoniumsalze als thermisch aktivierbare Initiatoren, werden beispielsweise in der EP-A 0 066 543 und in der EP-A-0 673 104 offenbart. Hierbei handelt es sich um Salze

von aromatisch-heterocyclischen Stickstoffbasen mit nicht-nucleophilen, beispielsweise komplexen Halogenid-Anionen, wie  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_5(\text{OH})^-$  und  $\text{AsF}_6^-$ .

Besonders bevorzugt verwendet man als quartäres Ammoniumsalz N-Benzylchinolinium-hexafluoroantimonat.

Bei der Verwendung der quartären Ammoniumsalze ist es zweckmässig ausserdem einen thermischen Radikalbildner, wie beispielsweise Pinakole und deren Ether, Ester oder Silylderivate einzusetzen. Diese Verbindungen sind bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Bevorzugt werden als thermische Radikalbildner die Pinakole, wie Acetophenonpinakole oder insbesondere 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol (Benzpinakol) eingesetzt.

Insbesondere verwendet man als thermisch aktivierbaren Initiator N-Benzylchinolinium-hexafluoroantimonat zusammen mit 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol, bevorzugt in einem Molverhältnis von etwa 1:1.

Die Aktivierungstemperatur der kationischen Initiatoren liegt im allgemeinen oberhalb der Raumtemperatur, vorzugsweise im Bereich zwischen 60 bis 180 °C, insbesondere zwischen 90 bis 150°C.

Die Menge des im kationisch härtbaren Epoxidharz enthaltenen kationischen Initiators beträgt im allgemeinen 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des kationisch polymerisierbaren Epoxidharzes.

Weiterhin können die härtbaren Mischungen Zähigkeitsvermittler ("Toughener") enthalten, wie zum Beispiel Core/Shell-Polymere oder die dem Fachmann als "Rubber Toughener" bekannten Elastomere oder Elastomere enthaltende Pfropfpolymere.

Geeignete Zähigkeitsvermittler sind beispielsweise in der EP-A-0 449 776 beschrieben. Sie werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Epoxidharz in der Zusammensetzung eingesetzt.

Ausserdem können die härtbaren Mischungen neben den bereits erwähnten weitere Füllstoffe enthalten, wie beispielsweise Metallpulver, Holzmehl, Glaspulver, Glaskugeln, Halbmetall- und Metalloxide, wie zum Beispiel  $\text{SiO}_2$  (Quarzsand, Quarzmehl, silanisiertes

Quarzmehl, Quarzgutmehl, silanisiertes Quarzgutmehl), Aluminiumoxid, Titanoxid und Zirkoniumoxid, Metallhydroxide, wie  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ , silanisiertes  $Al(OH)_3$  und  $AlO(OH)$ , Halbmetall- und Metallnitride, wie zum Beispiel Siliziumnitrid, Bornitride und Aluminiumnitrid, Halbmetall- und Metallecarbide ( $SiC$  und Borcarbide), Metallearbonate (Dolomit, Kreide,  $CaCO_3$ ), Metallsulfate (Baryt, Gips), Gesteinsmehle, wie z.B. von Hydromagnesit und Huntit, und natürliche oder synthetische Mineralien hauptsächlich aus der Silikatreihe, wie zum Beispiel Zeolithe (insbesondere Molekularsiebe), Talkum, Glimmer, Kaolin, Wollastonit und andere. Bevorzugte Füllstoffe sind Quarzmehl, silanisiertes Quarzmehl, Aluminiumhydroxid oder Aluminiumoxid.

Neben den oben erwähnten Additiven können die härtbaren Gemische weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Flammenschutzmittel, kristallwasserhaltige Füllstoffe, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Fungizide, Thixotropiemittel, Zähigkeitsverbesserer, Entschäumer, Antistatika, Gleitmittel, Antiabsetzmittel, Benetzungsmittel und Entformungshilfsmittel.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können nach bekannten Methoden mit Hilfe bekannter Mischaggregate, wie beispielsweise Rührer (insbesondere Disperser und Suprator® mit hohem Schergefälle), Knetter, Walzen oder Trockenmischern, hergestellt werden. Im Falle von festen Epoxidharzen kann die Dispergierung auch in der Schmelze erfolgen.

Die Härtung der erfindungsgemässen Gemische kann auf bekannte Weise ein- oder mehrstufig vorgenommen werden. Sie erfolgt im allgemeinen durch Erhitzen der Gemische auf Temperaturen zwischen 60 °C und 200 °C, insbesondere zwischen 80 °C und 180 °C.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die vernetzten Produkte erhältlich durch Härtung einer erfindungsgemässen Zusammensetzung.

Überraschenderweise führt der Zusatz der zwei chemisch verschiedenen Siloxan-Komponenten und des oberflächenaktiven Reagens in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen im Vergleich zu den entsprechenden unmodifizierten Systemen (Vergleichsbeispiel 1) praktisch zu keiner oder nur zu einer geringen Verschlechterung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften der daraus gewonnenen Produkte.

Der Zusatz von Siliconen führt im allgemeinen zu einer Verschlechterung der Haftungseigenschaften. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zeigen dennoch

unerwarteterweise eine gute Haftung auf Metall, was sich in unverändert guten Umbruchkraft- und Ausreisskraft-Werten ausdrückt. Ebenso wird überraschenderweise ein vergleichsweise sehr gutes Temperaturwechselverhalten an Formkörpern festgestellt, die mit einem erfindungsgemässen System enkapsuliert sind.

Gegenüber unmodifizierten Systemen bietet die Erfindung den Vorteil, dass Spuren der erfindungsgemäss eingesetzten Siloxane auf vorhandene Verschmutzungen auf dem ausgehärteten Material migrieren können. Dadurch wird auch eine anfänglich hydrophile Schmutzschicht hydrophob (Hydrophobie-Transfer). Dies bewirkt, dass Wasser leichter von der Verschmutzung abperlt und nicht wie im Fall des unmodifizierten Systems eine zusammenhängende leitfähige, und damit schädliche, Schmutz/Wasserschicht ausbildet. Dieser Effekt ist sogar überraschenderweise sehr ausgeprägt. Das Wasser rollt wesentlich besser und schneller ab. Überraschenderweise ist auch die Dauerhaftigkeit dieses Effektes sehr gut. Das heisst, dass auch bei mehrfacher Abtragung und Wiederaufbringung der Schmutzschicht der ausgeprägte Hydrophobie-Transfer-Effekt bestehen bleibt.

Auch bei wenig verschmutzten Isolatoren auf Epoxidharzbasis kann es zum Verlust der ursprünglichen Hydrophobie und damit zum Anstieg der Oberflächenleitfähigkeit kommen. Grund sind Mikroentladungen die beispielsweise von einzelnen Regentropfen auf der Isolatoroberfläche verursacht werden können.

Gegenüber unmodifizierten Systemen (Vergleichsbeispiel 1) besteht ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung darin, dass mit den vorliegenden Systemen überraschenderweise die Wiedererlangung der Hydrophobie nach einem solchem erzwungenen Verlust stattfinden kann. Das bedeutet, dass die ursprüngliche Hydrophobie binnen Stunden bis wenigen Tagen wieder hergestellt ist ("Recovery"-Effekt).

Dadurch sind die erfindungsgemässen Systeme mit ihren ausgezeichneten Hydrophobieeigenschaften in Form eines sehr guten und zugleich dauerhaften Hydrophobie-Transfer-Effektes in Kombination mit einem sehr guten Recovery-Effekt und guten Temperaturwechseleigenschaften zur Anwendung als Isolationsmaterial für Aussenanwendungen in klimatisch schwierigen Einsatzgebieten prädestiniert.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen sich besonders als Giessharze, Giesmassen ("structural casting"), Laminierharze, Pressmassen ("epoxy moulding compounds"), Beschichtungsmassen sowie insbesondere als elektrische Isolierrmassen.

Die Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen als elektrisches Isolationsmaterial stellt einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

In den nachfolgenden Beispielen werden die folgenden kommerziell erhältlichen Substanzen eingesetzt:

Epoxidharz 1:	flüssiger Hexahydrophthalsäurediglycidylester; Epoxidgehalt: 5,6 bis 6,2 val/kg ("CY 184", Ciba Spezialitäten Chemie)
ESO	epoxidiertes Sojaöl; Epoxidgehalt: 4,10 bis 4,20 val/kg; ("Reoplast", Witco)
ELO	epoxidiertes Leinöl; Epoxidgehalt: 5,50 bis 5,65 val/kg; ("Merginat", Harburger Chemie)
Härter 1	Härtermischung aus 70 Gew.-Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid und 30 Gew.-Teilen Methylhexahydrophthalsäureanhydrid
W 12:	unbehandeltes Quarzmehl (Quarzwerte Frechen)
W 12 EST:	mit Epoxysilan vorbehandeltes Quarzmehl (Quarzwerte Frechen)
Polysiloxan 1:	OH-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 5 Pa · s ("NG200-5000", Wacker)
Polysiloxan 2:	Mischung aus linearen OH-terminierten ( $\leq 40\%$ ) Polydimethylsiloxanen und cyclischen Dimethylsiloxanen ( $\geq 60\%$ ) mit einer Viskosität von 5 bis 20 Pa · s ("Dimethylmethanolysat", GE-Bayer AG)
Fluorad:	nichtionischer perfluorierter aliphatischer polymerer Ester (ethoxylierte perfluorierte Fettsäure) ("Fluorad FC 431", 3M)
BDMA	Benzyltrimethylamin
1-MI	1-Methylimidazol
Aerosil	hydrophile, hochdisperse Kieselsäure ("Aerosil 200", Degussa)

#### Herstellungsbeispiele

##### Vergleichsbeispiel 1:

In einem Mischgerät mit Flügelrührwerk werden 1000 g Epoxidharz 1, 900 g Härter 1, 5,0 g BDMA und 2700 g Quarzmehl W 12 EST innerhalb von 30 min bei 60 °C mittels eines Mischers mit Flügelrührwerk vermischt und anschliessend bei ca. 10 mbar kurz entgast. Die Zusammensetzung wird dann 6 h bei 80 °C und 10 h bei 140 °C gehärtet. Die Eigenschaften des gehärteten Produkts sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Erfindungsbeispiel 1:

In einem Mischgerät mit Disperserscheibe werden 9050 g Epoxidharz 1, 200 g Polysiloxan 1, 500 g Polysiloxan 2 und 100 g Fluorad bei Raumtemperatur in 10 Minuten bei 3750 U/min gemischt. Anschliessend werden 150 g Aerosil der Mischung zugegeben und bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde bei 3750 U/min vermischt. Dabei entsteht eine weisse, lagerstabile Emulsion.

1000 g der so hergestellten Harzformischung wird mit 814,5 g Härter 1, 4,5 g BDMA und 2578,1 g Quarzmehl W 12 EST innerhalb von 30 min bei 60 °C mittels eines Mixers mit Flügelrührwerk vermischt und anschliessend bei ca. 10 mbar kurz entgast.

Die Zusammensetzung wird dann 6 h bei 80 °C und 10 h bei 140 °C gehärtet. Die Eigenschaften des gehärteten Produkts sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Erfindungsbeispiel 2:

In einem Mischgerät mit Disperserscheibe werden 6855 g Epoxidharz 1, 200 g Polysiloxan 1, 500 g Polysiloxan 2, 10 g Fluorad, 1143 ESO und 1143 g ELO bei Raumtemperatur in 10 Minuten bei 3750 U/min gemischt. Anschliessend werden 150 g Aerosil der Mischung zugegeben und bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde bei 3750 U/min vermischt. Dabei entsteht eine weisse, lagerstabile Emulsion.

1000 g der so hergestellten Harzformischung wird mit 806,6 g Härter 1, 2,3 g BDMA, 4,5 g 1-MI und 2567,1 g Quarzmehl W 12 EST innerhalb von 30 min bei 60 °C mittels eines Mixers mit Flügelrührwerk vermischt und anschliessend bei ca. 10 mbar kurz entgast.

Die Zusammensetzung wird dann 6 h bei 80 °C und 10 h bei 140 °C gehärtet. Die Eigenschaften des gehärteten Produkts sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Erfindungsbeispiel 3:

In einem Mischgerät mit Disperserscheibe werden zunächst 50 g Dibenzylidensorbitol in 9100 g Epoxidharz 1 bei maximal 110° aufgelöst und die Mischung anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt. 200 g Polysiloxan 1, 500 g Polysiloxan 2 und 100 g Fluorad werden nun zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur während 15 Minuten bei 1500 U/min gerührt. Anschliessend werden 50 g Aerosil der Mischung zugegeben und bei Raumtemperatur wird die gesamte Mischung nochmals eine Stunde bei 1500 U/min gerührt. Dabei entsteht eine weisse, lagerstabile Emulsion.

1000 g der so hergestellten Harzformischung wird mit 820 g Härter 1, 4,5 g BDMA und 3542 g Quarzmehl W 12 EST innerhalb von 30 min bei 60 °C mittels eines Mixers mit Flügelrührwerk vermischt und anschliessend bei ca. 10 mbar kurz entgast.

#### Applikationsbeispiel 1:

Mittels des Druckgeliervorgangs werden Stützisolatoren hergestellt. Dazu werden die nach Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 analog, jedoch mit 66 Gew.-% Füllgrad, hergestellten ungehärteten Mischungen in eine auf 140 °C aufgeheizte, mit Trennmittel behandelte, Metallform eingespritzt. Nach Gelieren (nach ca. 20 min.) wird das Gussteil aus der Form genommen und 10 h bei 140 °C nachgehärtet. Der aus der erfindungsgemässen Zusammensetzung hergestellte Isolator weist überraschenderweise eine ähnlich hohe Umbruchkraft auf wie der aus der analogen Zusammensetzung ohne Silicon-Additive hergestellte Isolator, während ein Vergleich der Ausreiskräfte beweist, dass das erfindungsgemässe Material noch sehr gut am Insert haftet (siehe Tabelle 1).

#### Applikationsbeispiel 2:

Das bessere Verhalten der mit dem erfindungsgemäss modifizierten System hergestellten Isolatoren in Atmosphären mit hoher Luftverschmutzung, insbesondere die besseren Hydrophobieeigenschaften, zeigen die folgenden Versuche:

#### 2A: Hydrophobie-Transfer-Effekt

Proben der Erfindungsbeispiele 1 bis 3 werden zum Nachweis des sogenannten "Hydrophobie-Transfer-Effekts" untersucht. Dazu wird auf vier Platten des jeweils mit dem Produkt nach Erfindungsbeispielen 1 bis 3 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Materials (ohne Verwendung siliconhaltiger Trennmittel hergestellt und nach dem Entformen mit Aceton gereinigt) eine künstliche Verschmutzung aufgebracht. Dazu wird Quarzmehl W 12 aus einer Rüttelapparatur in solch einer Menge pro Fläche auf die Platten aufgebracht, dass anschliessend durch Glattstreichen mittels eines Lineals oder ähnliches eine Fremdschichtdicke von 0,5 mm erzielt werden kann. Zur Überprüfung, ob nun das Material die Hydrophobie auf die eigentlich hydrophile Quarzschicht überträgt, wird in gewissen Zeitabständen aus einer Pipette ein Wassertropfen von 30 µl auf die Fremdschicht aufgebracht, dessen Verhalten beobachtet und nach folgendem Schema klassifiziert wird:



Transferstufen-System (TS)

TS	Eigenschaften	Ebene Probe	Probe, 45° geneigt	Probe zunächst eben, dann 45° geneigt
1	Kein Hydrophie-Transfer-Effekt (HTE)	Tropfen wird sofort aufgesogen		
1,5		Tropfen wird innerhalb von 2 min aufgesogen		
2	schwacher HTE	Tropfen bleibt 2 min stabil		
2,5			Tropfen bildet "Nasenform"	
3	mittelmässiger HTE		Abrollen mit viel FRS-Material	Tropfen bleibt beim Ankippen stabil
3,5			Abrollen mit viel FRS-Material	Tropfen bildet beim Ankippen "Nasenform"
4	guter HTE			Tropfen rollt beim Ankippen mit deutlich sichtbarer Spur ab
4,5				Tropfen hinterlässt beim Abrollen eine leichte Spur
5	exzellenter HTE	Tropfen rollt ohne Fremdschichtmaterial ab und "tänzelt" beim leichten Kippen der Probe		

Transferstufen-System: 500 µm dicke Quarzmehlschicht (Quarzmehl W12, Quarzwerke Frechen), Aufsetzen 30 µl Wassertropfen

2B: Nachweis des "Recovery"-Effekts mittels Plasmatest

Zum Nachweis des Recovery-Effekts wird der Zustand der Hydrophobie erfasst (siehe 2B1). Dann wird der Zustand der Hydrophilie durch Anwendung eines Plasmas erzwungen (siehe 2B2). Nach der Plasmabehandlung, die den Verlust der Hydrophobie bewirken soll, wird nun in verschiedenen Zeitabständen (sofort, nach einer Stunde (h) und einem Tag (d)) der Zustand der Oberfläche erneut untersucht. Ein Recovery-Effekt zeigt sich dadurch, dass eine Probe vom hydrophilen (in etwa Klasse 5 bis 7) in den hydrophoben Zustand (in etwa Klasse 1 bis 4) übergeht, d.h. wenn der Zustand vor der Plasmatierung in etwa wieder hergestellt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 erfasst.

2B1: Der augenblickliche Hydrophobiezustand der Proben wird folgendermassen bestimmt: Eine sich in der Senkrechten befindliche, etwa 100 cm<sup>2</sup> grosse Probenfläche wird aus einem Abstand von etwa 25 ± 10 cm mittels einer Sprühflasche 20 mal mit Wasser besprüht (1 mal pro Sekunde). Nach weiteren 10 Sekunden wird die Probe betrachtet und der Oberflächenzustand nach folgendem Schema klassifiziert:

### Klassifizierung des Hydrophobiezustands beim Sprühtest

Klasse HK	Eigenschaften	Beschreibung der Effekte
1	Exzellente Oberflächenhydrophobie	Nur diskrete Tropfen, Randwinkel für die Mehrzahl der Tropfen ist $> 80^\circ$
2	Sehr gute Oberflächenhydrophobie	Nur diskrete Tropfen, Randwinkel für die Mehrzahl der Tropfen ist $> 50^\circ$ aber $< 80^\circ$
3	Gute Oberflächenhydrophobie	Nur diskrete Tropfen, Randwinkel für die Mehrzahl der Tropfen ist $> 20^\circ$ aber $< 50^\circ$
4	Mittlere Oberflächenhydrophobie	Diskrete Tropfen und diskrete benetzte Flächen, die Grösse der einzelnen benetzten Flächen ist $< 2 \text{ cm}^2$ und die gesamte benetzte Fläche ist $< 90\%$
5	Schwache Oberflächenhydrophobie	Einige diskret benetzte Flächen $> 2 \text{ cm}^2$ , die Grösse der gesamten benetzten Fläche ist $< 90\%$
6	Schwache Hydrophilie	$> 90\%$ der Gesamtfläche sind benetzt, einige unbenetzte Stellen sind jedoch erkennbar
7	Sehr hydrophile Oberfläche	Kontinuierlicher Wasserfilm über die gesamte untersuchte Fläche

2B2: Ein Verlust an Hydrophobie, respektive eine Hydrophilie wird durch eine Plasmabehandlung erzwungen. Dazu werden die Prüfplatten mit einer Grösse von  $10 \times 10 \times 0,4 \text{ cm}^3$  in eine Plasmakammer vom Typ 440 (Fa. Technics Plasma GmbH), gestellt und folgenden Bedingungen ausgesetzt: Plasmatierungszeit: 2 min, Druck: 2 bis 3 mbar, Gas: Sauerstoff, Leistung: 200 Watt. Diese Behandlung führt zum Verlust der Hydrophobie (siehe Tabelle 1).

#### Vergleichende Applikationsbeispiele:

Im Prinzip analog zum Erfindungsbeispiel 1 werden drei Vergleichsbeispiele hergestellt. Im Unterschied zum Erfindungsbeispiel 1, wo zugleich die Polysiloxane 1 und 2 und ein oberflächenaktives Reagenz verwendet werden, wird jeweils nur ein Additiv eingesetzt. Die einzelnen Zusammensetzungen und die Eigenschaften der gehärteten Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Vergleichs- und Erfindungsbeispiele	VB 1	EB 1	EB 2	EB3	VB 2	VB 3	VB 4
<b>Zusammensetzung [Gew.-Teile]</b>							
Epoxidharz 1	100	90,5	68,55	91	97	94	99
ESO			11,43				
ELO			11,43				
Polysiloxan 1		2	2	2	2		
Polysiloxan 2		5	5	5		5	
Fluorad		1	0,1	1			1
BDMA	0,5	0,45	0,23	0,45	0,49	0,47	0,5
1-MI			0,45				
Aerosil		1,5	1,5	0,5	1	1	
Dibenzylidensorbitol				0,5			
Härter 1	90	81,45	80,66	82	87,3	84,6	89,1
W 12 EST	270	257,8	254,6	354,2	266,1	262,3	268,7
Stabilität der Emulsion (Harzkomponenten + Aerosil)	Eine Phase	gut	gut	gut	schlecht	schlecht	Eine Phase
T <sub>g</sub> (DSC) [°C]	110	110	109	110			
tangens $\delta$ (50 Hz) [%]							
bei 24 °C	1	0,5	0,2				
bei 100 °C	2	1,6	1,7				
Temperatur bei 8% Verlust [°C]	125	127	123				
Zugfestigkeit [MPa]	90	86	75				
Bruchdehnung [%]	1,4	1,4	1,3				
Biegefestigkeit [MPa]	125	137	127				
Randfaserdehnung [%]	1,3	1,6	1,7				
Elastizitätsbiegemodul [MPa]	10500	9785	8813				
kritischer Spannungsintensitäts- faktor K <sub>1C</sub> [MPa · (m) <sup>1/2</sup> ]	2,25	2,24	2,12				
Bruchenergie G <sub>1C</sub> [J/m <sup>2</sup> ]	485	465	465				
<b>Applikationsbeispiele (AB)</b>	<b>AB 2</b>	<b>AB 2</b>	<b>AB 2</b>	<b>AB2</b>	<b>AB 2</b>	<b>AB 2</b>	<b>AB 2</b>
Transfer-Stufe [TS]							
nach 50 h	1	3,5	3,5	4,5	2,5		1
nach 500 h	1	4	4	4,5	3,5		1
nach 500 h im 2ten Auftrag	1	4	4	4,5			
Hydrophobie-Klasse [HK] vor Plasma	3	2	3		3	2	2
direkt nach Plasma	7	7	7		6	6	6
1 h nach Plasma	7	2	6		5	5	7
1 d nach Plasma	6	1	3		5	5	5
<b>Applikationsbeispiele (AB)</b>	<b>AB 1</b>	<b>AB 1</b>	<b>AB1</b>	<b>AB3</b>			
Füllstoffgehalt [%]	66	66	66	66			
Umbruchkraft [N]	6125	5972	5509	Riss- test			
Ausreisskraft [N]	71,6	64,8	62				

- DSC (Differential Scanning Calorimetry) durchgeführt mit Gerät TA 4000 (Fa. Mettler)

- Elektrische Werte (tangens  $\delta$ ) nach DIN 53483, Messfrequenz 50 Hz

- Zugfestigkeit und Bruchfestigkeit nach ISO R527

- Biegefestigkeit, Randfaserdehnung und Elastizitätsbiegemodul nach ISO 178

- K<sub>1C</sub> und G<sub>1C</sub>: Doppeltorsionsversuch

Die Tabelle 1 zeigt:

1) Die Eigenschaften eines unmodifizierten Referenzmaterials:

Ein Hydrophobie-Transfer wird nicht festgestellt, jedoch eine gute Oberflächenhydrophobie. Nach deren Verlust (durch Plasma) wird die Oberflächenhydrophobie jedoch nicht zurückgebildet.

2) Die Eigenschaften der modifizierten erfindungsgemässen Zusammensetzungen:

Beispiel 1 zeigt sehr schnell einen guten Hydrophobie-Transfer-Effekt, ebenso auch im zweiten Auftrag der Fremdschicht. Das Material ist im Ausgangszustand recht hydrophob und gewinnt die Hydrophobie nach erzwungenem Verlust durch Plasma sehr schnell wieder zurück und damit einen ausgezeichneten Recovery-Effekt.

Das zweite Beispiel zeigt praktisch den gleichen Hydrophobie-Transfer-Effekt wie Beispiel 1, jedoch eine weniger gute Oberflächenhydrophobie. Nach deren Verlust (durch Plasma) wird diese zurückgebildet, allerdings weniger schnell als im Beispiel 1. Das dritte Beispiel weist einen sehr guten und schnell aufbauenden Hydrophobie-Transfer-Effekt auf.

3) Die weiteren Vergleichsbeispiele zeigen, dass der Recovery-Effekt durch die einzelnen Additive alleine nicht beeinflusst werden kann. In allen Fällen wird die Hydrophobie nach erzwungenem Verlust nicht wiedererlangt.

#### Applikationsbeispiel 3 (vergleichender Risstest):

Formkörper aus Stahl werden jeweils mit dem erfindungsgemässen Giessharzsystem 3 (siehe EB3) und einem unmodifizierten Giessharzsystem enkapsuliert und das Harz gehärtet. Die Formkörper werden nun in einem Zyklus mit definierten Zeiteinheiten bestimmten, stetig wachsenden, Temperaturenintervallen ausgesetzt und nach jedem Intervall auf eine eventuell eingetretene Rissbildung untersucht.

Herstellung des unmodifizierten Vergleichsgemisches (analog zu Vergleichsbeispiel 1):

In einem Mischgerät mit Flügelrührwerk werden 1000 g Epoxidharz 1, 900 g Härter 1, 5,0 g BDMA und 3780 g Quarzmehl W 12 EST innerhalb von 30 min bei 60 °C mittels eines Mischers mit Flügelrührwerk vermischt und anschliessend bei ca. 10 mbar kurz entgast. Die Formkörper werden dem nachfolgend beschriebenen Risstest unterzogen:

#### Risstest

In einer Vertiefungen aufweisenden Giessform aus Aluminium werden jeweils 20 stählerne Probekörper der zu vergleichenden Giessharzsysteme durch Anwendung des APG

(Automatic Pressure Gelation) Prozesses hergestellt. Bei diesem Prozess wird die flüssige Harzmischung auf 40-60°C erwärmt und unter Vakuum gerührt. Die Harzmischung wird nun unter leichtem Druck von 2-5 bar in die auf 140-150°C erwärmte Giessform eingespritzt. Unter Aufrechterhaltung des Druckes lässt man das Harzsystem in der Giessform innerhalb weniger Minuten gelieren. Jeder Probekörper wird dabei mit einem eingeschlossenen Stahlkörper hergestellt. Nach dem Gelieren werden die Probekörper der Form entnommen und 10 Stunden bei 140°C nachgehärtet. Die Probekörper werden nun einem bestimmten Temperaturprofil ausgesetzt. Das Temperaturprofil besteht aus einer Serie von Zyklen die eine Temperaturobergrenze von 25°C aufweisen, bei der jeweils auch die Untersuchung auf eine vorhandene Rissbildung vorgenommen wird. Die Temperaturuntergrenze wird hingegen mit jedem Zyklus niedriger. Bei jedem Zyklus werden die Proben rasch auf die jeweilige Temperaturunter- respektive -obergrenze gebracht und jeweils einige Stunden bei der jeweiligen Grenztemperatur gehalten. Derjenige Zyklus wird notiert, bei der eine Probe erste Risse zeigt. Die durchschnittliche Risstemperatur eines Harzsystems wird aus der Häufigkeitsverteilung der Rissbildung pro Zyklus ermittelt.

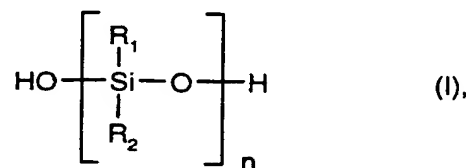
Die Ergebnisse des vergleichenden Risstests des Applikationsbeispiels 3 sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Temperatur [°C] / Dauer [Stunden]	EB (20 Proben) Proben mit Riss	VB (20 Proben) Proben mit Riss
25 / 8	0	0
-10 / 8 + 25 / 8	0	17
-20 / 16 + 25 / 8	1	2
-40 / 16 + 25 / 8	4	1 (20)
- 60 / 16 + 25 / 8	7	-
- 80 / 16 + 25 / 8	5	-
- 100 / 16 + 25 / 8	3 (20)	-

Für das Vergleichssystem wird eine durchschnittliche Risstemperatur von -12°C berechnet, hingegen für das erfindungsgemässe System von -66°C. Somit zeigen überraschenderweise die erfindungsgemässen Systeme im Vergleich zu einem unmodifizierten System, zusätzlich zu ihrem hydrophoben Verhalten, ein deutlich besseres Temperaturwechselverhalten.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend
  - (a) ein Epoxidharz,
  - (b) ein OH-terminiertes Polysiloxan,
  - (c) ein cyclisches Polysiloxan und
  - (d) ein nichtionisches, fluoraliphatisches oberflächenaktives Reagenz.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung (a), (b), (c) und (d), 77,0 bis 97,99 Gew.-% der Komponente (a), 1,0 bis 10,0 Gew.-% der Komponente (b), 1,0 bis 10,0 Gew.-% der Komponente (c) und 0,01 bis 3,0 Gew.-% der Komponente (d), wobei die Summe der Komponenten (a), (b), (c) und (d) 100 Gew.-% beträgt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (a) ein cycloaliphatisches Epoxidharz oder ein Epoxidierungsprodukt eines natürlichen ungesättigten Öls oder eines Derivates davon.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (a) Hexahydrophthalsäurediglycidylester und 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3'4'-epoxycyclohexancarboxylat sowie epoxidiertes Sojaöl oder epoxidiertes Leinöl.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (b) ein Polysiloxan der Formel I

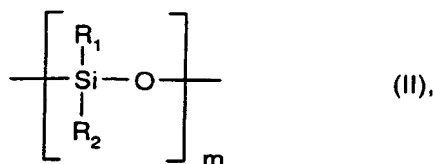


worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -Aryl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ -Aralkyl bedeuten und  $n$  für einen Durchschnittswert von 3 bis 60 steht.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, enthaltend als Komponente (b) ein Polysiloxan der Formel I, worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, enthaltend als Komponente (b) ein Polysiloxan der Formel I, worin  $R_1$  und  $R_2$  für Methyl stehen.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (c) ein cyclisches Polysiloxan der Formel II

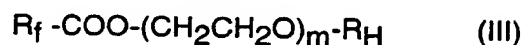


worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl oder  $C_6$ - $C_{24}$ -Aralkyl bedeuten und  $m$  eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist.

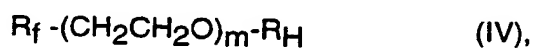
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, enthaltend als Komponente (c) ein cyclisches Polysiloxan der Formel II, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten und  $m$  eine ganze Zahl von 3 bis 8 ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, enthaltend als Komponente (c) Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan oder ein Hydrolysat von Dimethyldichlorsilan.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend als Komponente (d) ein nichtionisches, fluoraliphatisches oberflächenaktives Reagenz der Formel



oder



wobei  $m = 1$  bis 200,  $R_f$  ein lineares oder verzweigtes perfluoriertes Alkyl mit 2 bis 22 C-Atomen und  $R = H$ ,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $R_f$  bedeutet.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, enthaltend als Komponente (d) Verbindungen der Formeln (III) oder (IV), bei denen die Molmasse entsprechend der theoretischen Summenformel 300 bis 8000 beträgt.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, enthaltend als Komponente (d) 1,1,2,2-Tetrahydroperfluorooctanol oder  $R_f\text{-COO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-R}$ , wobei  $R_f$  ein lineares perfluoriertes Alkyl mit 16-18 C-Atomen,  $m = 110\text{-}130$  und  $R = H$  bedeutet.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich als weitere Komponente (g) Emulgatoren oder auch Verdickungsmittel.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, enthaltend als Komponente (g), 0,01 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (a) bis (d), hochdisperse, hydrophile, unbehandelte Kieselsäure.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 14 oder 15, enthaltend zusätzlich ein Härtungsmittel.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 16 bei der das Härtungsmittel ausgewählt ist aus einem Polycarbonsäureanhydrid (e) oder aus einem Polycarbonsäureanhydrid (e) zusammen mit einem Beschleuniger (f).
18. Zusammensetzung nach Anspruch 16 bei der das Härtungsmittel ein Initiatorsystem für die kationische Polymerisation ist.
19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 14 bis 18 welche Füllstoffe enthält.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 19 bei der als Füllstoff Quarzmehl, silanisiertes Quarzmehl, Aluminiumhydroxid oder auch Aluminiumoxid enthalten ist.
21. Vernetzte Produkte erhältlich durch Härtung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20.
22. Elektrisches Isolationsmaterial gemäss Anspruch 21.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/09240

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L63/00 C09D163/00 C08L83/00 C08L83/04 H01B3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L C09D H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 32198 A (FURUKAWA ELECTRIC INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 23 July 1998 (1998-07-23) cited in the application page 1, paragraph 3 -page 2, paragraph 1 page 3, line 11,12 page 4, paragraph 4 -page 5, paragraph 1 page 7, line 11,12, paragraph 2; claims 1,2	1-22
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199106 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1991-039522 XP002130710 & JP 02 305454 A (NITTO DENKO CORP), 19 December 1990 (1990-12-19) cited in the application abstract	1-22

-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2000

Date of mailing of the international search report

08/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauteschlaeger, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/09240

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 0 899 304 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLD. INC.) 3 March 1999 (1999-03-03) page 5, paragraphs 1-5; claims 1-14	1-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09240

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9832198	A	23-07-1998	US	5757541 A	26-05-1998
			AU	6021998 A	07-08-1998
JP 2305454	A	19-12-1990	JP	2927817 B	28-07-1999
EP 899304	A	03-03-1999	CA	2245469 A	27-02-1999
			JP	11147942 A	02-06-1999



**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 C08L63/00 C09D163/00 C08L83/00 C08L83/04 H01B3/40

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RESEARCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L C09D H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 32198 A (FURUKAWA ELECTRIC INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 23. Juli 1998 (1998-07-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 3 -Seite 2, Absatz 1 Seite 3, Zeile 11,12 Seite 4, Absatz 4 -Seite 5, Absatz 1 Seite 7, Zeile 11,12, Absatz 2; Ansprüche 1,2	1-22
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199106 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1991-039522 XP002130710 & JP 02 305454 A (NITTO DENKO CORP), 19. Dezember 1990 (1990-12-19) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-22

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauteschlaeger, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP 0 899 304 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLD.INC.) 3. März 1999 (1999-03-03) Seite 5, Absätze 1-5; Ansprüche 1-14	1-22

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09240

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9832198	A	23-07-1998	US	5757541 A	26-05-1998
			AU	6021998 A	07-08-1998
JP 2305454	A	19-12-1990	JP	2927817 B	28-07-1999
EP 899304	A	03-03-1999	CA	2245469 A	27-02-1999
			JP	11147942 A	02-06-1999



11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354